

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-019711

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

---

(51)Int.Cl. C08F 8/00  
C08F 8/14  
C08F 10/00  
C08G 65/321  
C09K 3/00  
C09K 3/16  
C09K 15/08  
C09K 15/30

---

(21)Application number : 11-193039

(71)Applicant : DAINICHISEIKA COLOR & CHEM  
MFG CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.1999

(72)Inventor : NAKAMURA MICHIEI  
YANAGIMOTO HIROMITSU  
SHIMANAKA HIROYUKI  
YAMASHITA ROKUYA

---

(54) FUNCTIONAL AGENT BONDED TO POLYMER, ITS PRODUCTION, ITS USE AND ARTICLE USING THE AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject functional agent having excellent compatibility with various synthetic resins, etc., excellent processability, heat stability, bleed resistance, etc., useful as an antioxidant, etc., by reacting a specific functional agent with a specified polymer.

SOLUTION: A functional agent containing a reactive group [e.g. 3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionic acid] is reacted with a polymer containing a group to be reacted with the reactive group to give the objective functional agent being an antioxidant, ultraviolet light absorber, light stabilizer, infrared light absorber and/or antistatic agent. Preferably the reaction temperature is generally 80° C to the boiling point of a reaction solvent and the reaction time is generally 2-10 hours. The polymer part is preferably at least one kind selected from the group consisting of a polyolefin-based polymer, a polyether-based polymer, a polyester-based polymer, etc. The reaction is preferably a condensation reaction between a hydroxyl group and a carboxyl group or carboxyl chloride.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The polymer binding function agent characterized by being the functional agent (only henceforth a "polymer binding function agent") which the polymer which the functional agent which has a reactant radical, and the polymer which has this reactant radical and the radical which reacts were made to react, and was obtained combined, and these functional agents being an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, an infrared absorption agent, and/or an antistatic agent.

[Claim 2] The polymer binding function agent according to claim 1 which are at least one sort of polymers chosen from the group which a polymer part becomes from a polyolefine system polymer, a polyether system polymer, a polyester system polymer, a polyamide system polymer, a polyvinyl system polymer, the Pori (meta) acrylic polymer, a polysilicon cone system polymer, a polyurethane system polymer, a polyurea system polymer, epoxy system resin, and melamine system resin.

[Claim 3] The polymer binding function agent according to claim 1 whose reaction is a condensation reaction with a hydroxyl group, a carboxyl group, or carboxy chloride.

[Claim 4] A functional agent 3-(3', 5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionic acid, 3-(3'-t-butyl-5'-methyl-4'-hydroxyphenyl) propionic acid, 3, a 5-G t-butyl-4'-hydroxybenzoic acid, 3-[3'-(2 "H-benzotriazol -2"-IRU)-4'-hydroxyphenyl] propionic acid, 2-{4'-[(2"-KURORU carbonyl-propionyloxy)-3"-dodecyloxy propyloxy]-2"-hydroxyphenyl}-4, 6-bis(2' and 4'-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 3-[3'-(2 "H-benzotriazol -2"-IRU)-4'-hydroxyphenyl] propionic acid, 4-hydroxy - 1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-piperidine, 4-hydroxy - A 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-piperidine, 1-octyloxy-4-hydroxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-piperidine, The ethylene glycol-propylene glycol copolymer monobutyl ether, The polymer binding function agent according to claim 1 whose polymers it is at least one sort chosen from diethylamino ethanol and those derivatives, and are an ethylene-vinylalcohol copolymer, ethylene-acrylic-acid copolymers, or those derivatives.

[Claim 5] The manufacture approach of the polymer binding function agent characterized by making the polymer which has the functional agent which has at least one sort of reactant radicals chosen from the group which consists of an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, an infrared absorption agent, and an antistatic agent, and this reactant radical and the radical which reacts react.

[Claim 6] The manufacture approach of the polymer binding function agent according to claim 5 which is the combination of the radical which was chosen from the group which the reactant radical which a functional agent and a polymer have becomes from a hydroxyl group, a carboxyl group, an acid halide radical, an acid-anhydride radical, a low-grade alkyl (C1 - C3) ester group, an epoxy group, the amino group, a KURORU triazine radical, and an isocyanate radical, and which reacts mutually.

[Claim 7] The manufacture approach of a polymer binding function agent according to claim 5 that a reaction is a condensation reaction with a hydroxyl group, a carboxyl group, or carboxy chloride.

[Claim 8] A functional agent 3-(3', 5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionic acid, 3-(3'-t-butyl-5'-methyl-4'-hydroxyphenyl) propionic acid, 3, a 5-G t-butyl-4'-hydroxybenzoic acid, 3-[3'-(2

"H-benzotriazol -2"-IRU)-4'-hydroxyphenyl] propionic acid, 2-[4"-[(2"-KURORU carbonyl-propionyloxy)-3"-dodecyloxy propyloxy]-2"-hydroxyphenyl]-4, 6-bis(2' and 4'-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 3-[3'-(2 "H-benzotriazol -2"-IRU)-4'-hydroxyphenyl] propionic acid, 4-hydroxy - 1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-piperidine, 4-hydroxy - A 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-piperidine, 1-octyloxy-4-hydroxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-piperidine. The ethylene glycol-propylene glycol copolymer monobutyl ether, The manufacture approach of a polymer binding function agent according to claim 5 that it is at least one sort chosen from diethylamino ethanol and those derivatives, and polymers are an ethylene-vinylalcohol copolymer, ethylene-acrylic-acid copolymers, or those derivatives.

[Claim 9] The constituent characterized by coming to add a polymer binding function agent according to claim 1 for synthetic resin, textile materials, a paper ingredient, a nonwoven fabric ingredient, a coating, a coating agent, a textile-printing agent, printing ink, an electrophotography developer, ink jet ink, adhesives, or cosmetics.

[Claim 10] The processing approach of improving the function of the goods which add a polymer binding function agent according to claim 1 in synthetic resin, textile materials, a paper ingredient, a nonwoven fabric ingredient, a coating, a coating agent, a textile-printing agent, printing ink, an electrophotography developer, ink jet ink, or adhesives, and are characterized by molding, spinning, paper manufacture, membrane formation, spreading, textile printing, printing, electrophotography record, ink jet printing, or pasting up according to a conventional method.

[Claim 11] The protection approach of the skin of those, who are characterized by adding, swerving to cosmetics, and using and making up a polymer binding function agent according to claim 1 for them.

[Claim 12] Goods with which the function characterized by having added the polymer binding function agent according to claim 1 in synthetic resin, textile materials, a paper ingredient, a nonwoven fabric ingredient, a coating, a coating agent, a textile-printing agent, printing ink, an electrophotography developer, ink jet ink, or adhesives, and being obtained according to a conventional method molding, spinning, paper manufacture, membrane formation, spreading, textile printing, printing, electrophotography record, ink jet printing, or by pasting up was improved.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the goods with which the processing approach of the polymer binding function agent which combines and has an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, an infrared absorption agent, and/or an antistatic agent as a functional agent part, its manufacture approach, a polymer binding function agent constituent, and functional amelioration, and the function were improved in more detail about a polymer binding function agent.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** In case plastics are used or kept over thermal degradation by heating, and a long period of time at the time of fabrication, by the oxygen in air Oxidation degradation, Or the decreased elasticity by embrittlement by optical exposure by operation of sunrays, especially ultraviolet rays, etc., it has the trouble which causes fall of resin (this specification -- "resin" and "polymer" are used for this meaning if it is) physical properties, such as a fall of tensile strength, and generating of a crack, degradation of an electrical property, coloring, etc. Similarly, also in the product of the covering material field of goods, such as a coating agent, a coating, offset ink, a rotoravure ink, and a textile-printing agent, contents had caused quality degradation by ultraviolet rays etc. by the case from selection of unsuitable wrapping, such as discoloration of the gloss fall of a paint film, a crack, a blister, and a pigment, and tenebrescence.

**[0003]** In order to improve them, generally to oxidation degradation, the antioxidant, for example, a HINDATO phenolic antioxidant, the Lynn system antioxidant, the sulfur system antioxidant, etc. are used. Moreover, an ultraviolet ray absorbent especially a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, a triazine system ultraviolet ray absorbent, a SARISHI rate system ultraviolet ray absorbent, a benzophenone system ultraviolet ray absorbent, etc. are used in order to prevent degradation of discoloration of the gloss fall of a coating and cracks, such as discoloration of the plastics by ultraviolet rays, and embrittlement, a blister, a color, and a pigment, tenebrescence, etc., it uses together with independent, or those antioxidants and ultraviolet ray absorbents, and light stabilizer, such as a HINDATO amine system, is used, and the antistatic agent is used for the purpose of electrification prevention

**[0004]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** However, generally, since functional additives, such as these antioxidants, an ultraviolet ray absorbent, and light stabilizer, are low molecular weight compounds, in using these, they have produced various un-arranging. With a compound with the comparatively low boiling point, or the compound of sublimability, at for example, the time of thermoforming at the time of fabrication and heat hardening etc. warming -- by causing sublimation, volatilization, etc. at the time of preservation in the condition, and use etc., or contacting organic solvents, such as water solutions, such as warm water, and acidity, alkalinity, alcohol, and an oil, etc. There was a case where a functional additive might be extracted out of synthetic resin or a paint film, and effectiveness of functional agents, such as antioxidizing nature, ultraviolet absorption nature, and light stability, could not be maintained over a long

period of time.

[0005] Moreover, when mixing a functional additive with resin, and compatibility with resin is bad, reduction of a lifting and an effective addition is brought about for bleed out (blooming phenomenon) on a molding workpiece front face or a paint front face during long-term use, and also stickiness may be caused on a front face, an adhesive property and a printability may fall, or the trouble of polluting other goods may occur. Furthermore, when a functional additive is added so much, in order to start phase separation and to make the transparency and the mechanical strength of synthetic resin fall, an addition has a limit and the improvement was demanded.

Furthermore, since a functional additive is low-molecular, stimulative [ over the skin or membrane ] is seen with a compound, and in being fine particles, there is [ cautions ] a thing of the need also about safeties, such as generating of dust, or health nature.

[0006] Then, the methacryloyl radical of addition polymerization nature is given to an ultraviolet ray absorbent, addition copolymerization of this is carried out to other methacrylic ester monomers, a styrene monomer, etc., macromolecule quantification of the ultraviolet ray absorbent is carried out, and the attempt which is going to prevent vaporization of an ultraviolet ray absorbent, elution, etc. is made. However, it was difficult to avoid carrying out the polymerization of the addition polymerization nature machines, such as an acryloyl radical which is a middle raw material (meta), gradually also in the preservation middle class generally.

Furthermore, as a practical problem, like the above-mentioned copolymer not having enough compatibility etc., depending on the class of synthetic resin, such as polyolefine system resin, such as a polyethylene system which are copolymers, such as acrylic, meta-acrylic, styrene, and a vinyl acetate system, and are main resin, and a polypropylene system, various polyester resin, polyamide resin, and polycarbonate resin, a limitation is located in the use range, and the trouble is not still solved as an extensive physical-properties amelioration agent for general-purpose synthetic resin.

[0007]

It is means] in order to solve [technical problem. this invention persons found out that the above-mentioned trouble was solvable by the polymer binding function agent which was combined with the polymer which has the radical which reacts the antioxidant which has a condensation reaction nature machine, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, an infrared absorption agent, or an antistatic agent with the above-mentioned reactant radical by the condensation reaction, and was obtained, as a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned trouble should be solved. By completing this invention based on this knowledge, and choosing the functional agent and polymer which are made to react mutually in manufacture of a polymer binding function agent The polymer binding function agent obtained can be made into a proper polymer binding function agent to the synthetic resins which add this polymer binding function agent. The practically very useful polymer binding function agent which whose compatibility with various synthetic resins etc. was good compared with the conventional functional agent, was excellent in workability, and was excellent in thermal stability, bleeding-proof nature, etc. also in physical properties is offered.

[0008] That is, this invention is the polymer binding function agent which the functional agent which has a reactant radical, and the polymer which has this reactant radical and the radical which carries out a condensation reaction were made to react, and was obtained, and offers the goods which used the polymer binding function agent characterized by these functional agents being an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, an infrared absorption agent, and/or an antistatic agent, its manufacture approach, those operation, and them.

[0009] The polymer binding function agent of this invention makes the functional agent which has a reactant radical, and the polymer which has this reactant radical and the radical which carries out a condensation reaction react, combines a functional agent and a polymer by covalent bond, and is obtained. The usual condensation reaction is sufficient as this condensation reaction, and it can be applied to the polymer of an extensive class also including a polyolefine system. Moreover, the content of the functional agent in a polymer binding function agent can also be controlled easily, and a thing especially with high content can compound it easily. Moreover, the raw material and middle ingredient of the polymer to be used and a

functional agent can also compound or come to hand easily. Moreover, as features of the ingredient of a condensation reaction system, since a mothball is possible for those reactant radicals in many cases, the reaction raw material is manufactured so much beforehand, and when required, the polymer binding function agent of a complement can be compounded.

[0010] The features of the polymer binding function agent of this invention as a physical-properties degradation amelioration agent of synthetic resin or covering material. The time of the fabrication at the time of excelling in compatibility to synthetic resin, covering material, etc. which are used, and using it for a moldings article, and a coating agent, While having the property which was [ cause / the vaporization by evaporation or sublimation does not have the time of heat hardening, such as a coating and ink,, either, it does not have the elution to water, an organic solvent, etc., either and / bleed out on a cast front face or the front face of a cladding material ] excellent Since the polymer of the amount of macromolecules has joined together, the functional agent is excellent also in the safety of a polymer binding function agent, and health nature.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Next, the gestalt of desirable operation is mentioned and this invention is further explained to a detail. The polymer binding function agent of this invention is obtained by carrying out the condensation reaction of at least one sort of functional agents which have a reactant radical, and the polymer which has the above-mentioned reactant radical and the radical which carries out a condensation reaction. As a functional agent which has the reactant radical used by this invention, they are an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, an infrared absorption agent, or an antistatic agent.

[0012] As a reactant radical which a functional agent or a polymer has, it is chosen from the group which consists of a condensation reaction nature machine with well-known hydroxyl group, carboxyl group, acid halide radical, acid-anhydride radical, low-grade alkyl (C1 - C3) ester group, epoxy group, amino group, KURORU triazine radical, isocyanate radical, etc., for example, for example like the combination of a hydroxyl group and an isocyanate radical as a combination of the radical which carries out a condensation reaction mutually.

[0013] The derivative which made the above-mentioned reactant radical introduce into a well-known functional agent as a functional agent which has a reactant radical is used. As an anti-oxidant, for example, 3-(3', 5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionic acid, 3-(3'-t-butyl-5'-methyl-4'-hydroxyphenyl) propionic acid etc., The derivative of HINDATO phenolic antioxidants, such as those acid chloride ghosts, The derivative of sulfur system antioxidants [ , such as those acid chloride ghosts, ], such as 3 and 3'-thio screw propionic-acid mono-dodecyl ester, 3, and 3'-thio screw propionic-acid mono-octadecyl ester, is mentioned.

[0014] As an ultraviolet ray absorbent, for example Moreover, 3-[3'-(2 "H-benzotriazol -2"-IRU)-4'-hydroxyphenyl] propionic acid, 3-[3'-(2 "H-benzotriazol -2"-IRU)-5'-methyl-4'-hydroxyphenyl] propionic acid, 3-[3'-(2 "H-benzotriazol -2"-IRU)-5'-ethyl-4'-hydroxyphenyl] propionic acid, 3-[3'-(2 "H-benzotriazol -2"-IRU)-5'-t-butyl-4'-hydroxyphenyl] propionic acid, 3-[3'-(5"-chloro-2 "H-benzotriazol -2"-IRU)-5'-t-butyl-4'-hydroxyphenyl] propionic acid, 3-[3'-(2 "'H-benzotriazol -2"'-IRU)-4"- hydroxy-5"- (1', 1'-dimethylbenzyl) phenyl] propionic acid, Those derivatives of benzotriazol system ultraviolet ray absorbents, such as an acid chloride ghost, such as a 3-[3'-(2 "'H-benzotriazol -2"'-IRU)-4"- hydroxy-5"- (1', 1', 3'3'-tetramethylbutyl) phenyl" propionic acid, are mentioned.

[0015] As another ultraviolet ray absorbent, for example Moreover, 2-[4'-[(2"- carboxy PUROI oxy-3"-dodecyloxy propyl) oxy-]-2'-hydroxyphenyl]-4, 6-bis(2' and 4'-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[4'-[(2'-free-wheel-plate RIROKISHI-3'-dodecyloxy propyl) oxy-]-2'-hydroxyphenyl]-4, 6-bis(2' and 4'-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, etc., The derivative of triazine system ultraviolet ray absorbents, such as those dicarboxylic acid half ester derivatives and those acid chloride ghosts, Ultraviolet ray absorbents, such as those acids chloride ghost, such as cinnamon acid systems, such as benzoic-acid systems, such as a benzoic acid, p-aminobenzoic acid, and p-dimethylamino benzoic acid, a cinnamon acid, and p-methoxy cinnamon acid, and a salicylic acid, are mentioned.

[0016] Moreover, as light stabilizer, the derivative of HINDATO amine system light stabilizer,

such as those dicarboxylic acid half ester derivatives, such as 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERIDI Norian, 1, 2, 2 and 6, and 6-pentamethyl-4-PIPERIDI Norian, and those acid chloride ghosts, is mentioned, for example. Moreover, as an infrared absorption object, the derivative of infrared absorption agents, such as tris (t-octyl-naphthalo) (carboxyl-phtalo) cyanine and vanadium-oxide complex, N-(o-carboxyl-p-dibutylamino phenyl)-N, N', and N'-tris (p-dibutylamino phenyl)-p-phenylene diamine and 6 phosphorus-fluoride acid chloride, is mentioned, for example.

[0017] As an antistatic agent, for example Moreover, the polyethylene-glycol monomethyl ether, The Pori (ethylene glycol-co-propylene glycol) monomethyl ether, The Pori (ethylene glycol-co-propylene glycol) monobutyl ether, N and N-diethylamino ethanol, N, and N-diethylamino propanol, Those dicarboxylic acid half ester derivatives, such as an N and N-diethylaminoethoxy-polyethylene glycol, The derivative of antistatic agents, such as 3-diethylamino propionic-acids [, such as those acid chloride ghosts, ], 2, 3-epoxy propyl-dimethylamine, 2, and 3-epoxy propyl-trimethylammonium chloride, etc. is mentioned.

[0018] As a polymer which has the functional agent which has the above-mentioned reactant radical, condensation, or the reactant radical which carries out an addition reaction For example, polyethylene, polypropylene, Pori (ethylene-co-propylene), Polyolefine system polymers, such as Pori (ethylene-co-propylene-co-alpha olefin), A polypropylene glycol, Pori (ethylene glycol-co-propylene glycol), (Polyethylene glycol) - (polypropylene glycol) block copolymer, Polyether system polymers, such as a polytetramethylene glycol chain, a polybutylene horse mackerel peat, Aliphatic series polyester, such as polyethylene sebacate, polyethylene isophthalate, Polyester system polymer chains, such as aromatic polyester, such as polybutylene terephthalate and poly neopentyl terephthalate, Polyamide system polymers, such as 6-nylon system, 6, and 6-nylon system, polystyrene, Polyvinyl system polymers, such as a styrene copolymer and a polyvinyl butyral, An acrylic ester (\*\*) polymer, a methacrylic ester (\*\*) polymer, Acrylic (meta) (\*\*) polymers, such as an acrylic-styrene copolymer, A polysilicon cone system polymer, a polyurethane system polymer, a polyurea system polymer, The block copolymer which consists of a copolymer which consists of the homopolymer chosen from an epoxy resin, melamine system resin, the cellulose system polymer, the chitosan system polymer, etc., the two above-mentioned sorts, or a monomer beyond it, or the above-mentioned polymer is mentioned.

[0019] As said functional agent and a polymer which reacts, when shown in the range of average molecular weight, it is about about 5,000 to 100,000 polymerization object preferably about 3,000 to about 200,000. The polymer binding function agent generated by the reaction of said functional agent and polymer It compares with the functional agent of the usual low molecular weight from it being the polymer of a macromolecule with comparatively low molecular weight thru/or a macromolecule. It does not vaporize, even if it excels in safety and health nature and heats at the time of processing down stream processing of goods, preservation, or use. It is the features not to check the physical properties of the goods which carried out the processed goods pair, and could add the functional agent of an initial complement from not causing a blooming phenomenon, either but excelling in compatibility with a workpiece article, and were added.

[0020] As a reactant radical of said functional agent and the polymer which reacts, it is chosen out of the group which consists of well-known reactant radicals, such as a hydroxyl group, a carboxyl group, an acid halide radical, an acid-anhydride radical, a low-grade alkyl (C1 - C3) ester group, an epoxy group, an amino group, a KURORU triazine radical, and an isocyanate radical, in the reactant radical which the above-mentioned functional agent has, condensation, or the combination which carries out an addition reaction. Especially as a combination of a reactant radical, combination with a hydroxyl group, a carboxyl group, or carboxy chloride is desirable.

[0021] As a polymer which has the above-mentioned reactant radical, for example as a reactant polymer of a polyolefine system The Pori (ethylene-co-vinyl alcohol) copolymer, the Pori (ethylene-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate) copolymer, The Pori (ethylene-co-acrylic acid) copolymer, the Pori (ethylene-co-methyl acrylate) copolymer, The Pori (ethylene-co-methacrylic acid) copolymer, the Pori (ethylene-co-methacrylic acid methyl) copolymer, The Pori (ethylene-co-vinyl alcohol-co-methacrylic acid) copolymer, The Pori (ethylene-co-ethyl



acrylate-co-maleic anhydride) copolymer, The Pori (ethylene-co-butyl acrylate-co-maleic anhydride) copolymer, A polyethylene-maleic-anhydride graft copolymer, the Pori (ethylene-co-glycidyl methacrylate) copolymer, polyethylene monoalcohol, polyethylene monocarboxylic acid, etc. are mentioned.

[0022] By the vinyl polymer system and the acrylic (meta) polymer system, the reactant radical of a polymer can be introduced by copolymerizing the monomer which has reactivity at the time of manufacture of a polymer, or performing after treatment after a polymerization. For example, a hydroxyl group can be introduced by copolymerizing the saponification of a vinyl acetate copolymer, the residual hydroxyl group of the partial butyral ghost of polyvinyl alcohol, aryl alcohol, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, etc. A carboxyl group can be introduced by copolymerization of unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, and a maleic acid. An acid halide radical, an acid-anhydride radical, and a low-grade alkyl (C1 - C3) ester group can be introduced by copolymerizing each derivative of unsaturated carboxylic acid. An epoxy group and a chlorohydrin radical can be introduced by copolymerizing glycidyl (meta) acrylate and gamma-chloro-beta-hydroxypropyl (meta) acrylate. The amino group can introduce the copolymer of N-vinyl acetic amide by saponifying. A KURORU triazine radical can be introduced by making KURORU triazine react. An isocyanate radical can introduce methacryloiloxy-ethyl isocyanate and propenyl phenyl isocyanate by carrying out copolymerization.

[0023] Moreover, about a condensation polymerization system or polyaddition system polymers, such as polyester, a polyamide, polyurethane, and polyurea, the quantitative ratio of a monomer raw material which has a reactant radical on the occasion of composition is changed, and it is attained by well-known approaches, such as introducing a reactant radical into a polymer using the polyfunctional compound with which reaction rates differ, like approach [ of using one side a little superfluously ], approach [ to which a reactant compound is made to react after a reaction ], trimellitic anhydride, pyromellitic dianhydride, and trimellitic anhydride mono-chloride, tolylene diisocyanate, etc.

[0024] Since a reaction which was described above is used, the functional agent part and polymer part of a polymer binding function agent are combined by covalent bond, such as an ester bond, amide association, a urethane bond, an urea bond, and ether linkage. Although the content of the functional agent part occupied in the molecule of a polymer binding function agent is broadly usable, when this polymer binding function agent is used as an additive, a functional agent part is about 5 - 95 % of the weight, and since 20 - 80% of the weight of a thing has the property of a polymer and it ends with a little addition especially, it is desirable. Moreover, when the polymer binding function agent itself uses it, processing it as it is, as for the content of a functional agent part, it is desirable that it is about 0.05 - 5 % of the weight.

[0025] The amount of the functional agent combined with a polymer according to the number of the reactant radicals which a polymer has can be adjusted. Therefore, the ratio of the reactant radical of the polymer to a functional agent is selected by arbitration according to an application. For example, for the application of synthetic resin, textile materials, a paper ingredient, a nonwoven fabric ingredient, an electrophotography developer, ink jet ink, etc., the polymer binding function agent of suitable functional agent content is obtained by deciding the ratio of the reactant radical of a polymer according to the amount of a functional agent [ those ingredients ] to make it contain. Moreover, in the application of a coating, a coating agent, a textile-printing agent, printing ink, or adhesives, in order to raise the physical properties of these ingredients further, the thing to which there is a case where you want to construct for it a bridge and harden a polymer binding function agent, the number of the reactant radicals of a polymer is made to hold in that case more than the number of the reactant radicals of a functional agent, and it was made for a reactant radical to remain in a polymer binding function agent is desirable. The amount of the reactant radical made to remain is almost equivalent to the content of the reactant radical which the usual bridge formation plasticity polymer has, good, for example, if it is a carboxyl group, it will set the acid number to about 1-50, and if it is a hydroxyl group, it will set hydroxyl value to about 1-50. Moreover, the reaction of a functional agent can be limited to 50% - about 80% of the reactant radical of a polymer, still more nearly another reactant radical, for

example, acrylic-acid (meta) chloride, a maleic anhydride, etc., can be made to be able to react to an extant reactant radical, and it can be made energy-line hardenability. or [ moreover, / making a carboxyl group remain in order to make it the partially aromatic solvent of an organic solvent and water at solubility thru/or water solubility ] -- or the acid number can be set to about 10-200 when introducing.

[0026] The reaction of at least one sort of functional agents which have, the manufacture conditions, i.e., the reactant radical, of a polymer binding function agent, and an it and the polymer which has the reactant radical which reacts is the same as that of the reaction condition of the usual condensation reaction or an addition reaction, and is good. The esterification reaction of an ethylene-vinylalcohol copolymer and the functional agent which has a carboxyl group is mentioned as an example, and is explained. The solvent usually used for a condensation reaction as a reaction solvent is used. For example, chlorinated hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon system compounds, such as toluene, a xylene, and ethylbenzene, monochlorobenzene, a dichlorobenzene, and 1-chloronaphthalene, can be mentioned, and these organic solvents can also mix and use two or more sorts.

[0027] As a catalyst used for a condensation reaction, concentrated sulfuric acid, o-toluenesulfonic acid, m-toluenesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, 4-ethylbenzene sulfonic acid, 4-dimethylaminopyridine, etc. are mentioned. the amount of the catalyst used -- the raw material 100 weight section -- receiving -- 0.1 - 10 weight section -- it is 0.5 - 5 weight section preferably. Reaction temperature is usually the range of the boiling point of 80 degrees C - a reaction solvent, and it is desirable to advance a reaction for reaction by-products, such as water, at 100 degrees C or more or the boiling point temperature of a solvent, out of a system in order to discharge. Although reaction time is not generally decided with reaction temperature, it is usually 4 - 6 hours preferably for 2 to 10 hours. Required purification is performed after reaction termination. As for especially an unreacted functional agent, removing is desirable.

[0028] The polymer binding function agent of this invention Synthetic resin, textile materials, a paper ingredient, a nonwoven fabric ingredient, A coating, a coating agent, a textile-printing agent, printing ink, an electrophotography developer, ink jet ink, It is added by adhesives or cosmetics. Conventionally each well-known art, for example, molding, spinning, paper manufacture, membrane formation, spreading, textile printing, printing, electrophotography record, ink jet printing, or by pasting up Oxidation resistance, light stability, an ultraviolet absorption function, an infrared absorption function, or antistatic nature tends to improve the function of goods. Oxidation degradation [ in / by it / thermal degradation at the time of the fabrication of plastics, a mothball, or long-term use ], Or the decreased elasticity by embrittlement by optical exposure by operation of sunrays, especially ultraviolet rays, etc., The fall of resin physical properties, such as a fall of tensile strength, and generating of a crack, degradation of an electrical property, The evaporation which is the defect which solves troubles, such as discoloration of coloring matter, such as a pigment and a color, such as coloring, and fading, and the usual low-molecular functional agent has further, The fall of the function by the vaporization of the functional agent by volatilization, sublimation, etc., and a limit of the addition by the limitation of compatibility, People's skin is protected by the goods with which the function was improved by the processing approach and it which improve the function of the goods which solve those by the blooming phenomenon to a front face, such as reduction of an effective addition, contamination to other goods, and inhibition of printing nature, being obtained, and making up using it, in being cosmetics.

[0029] As the above-mentioned synthetic resin, the thermoplastic molding material used for well-known molding, a sheet, a film, etc. is mentioned conventionally. For example, polyethylene system resin, a polypropylene resin, a Pori (meta) acrylic ester system, Polystyrene system resin, styrene-acrylonitrile system resin, acrylonitrile-styrene-butadiene-rubber system resin, Polyvinyl chloride system resin, polyvinylidene chloride system resin, polyvinyl acetate system resin, Polyvinyl-butyral system resin, an ethylene-vinyl acetate system copolymer, ethylene-vinyl alcohol system resin, Polyethylene terephthalate resin (PET), polybutyrene terephthalate resin (PBT), Liquid crystal polyester resin (LCP), polyacetal resin (POM), It is the polymer blend or polymer alloy of the resin chosen from the group which consists of polyamide resin (PA),

polycarbonate resin, polyurethane resin, and polyphenylene sulfide resin (PPS), or two or more sorts of resin. Moreover, the thermoplastic molding material which made the above mentioned natural resin contain fillers, flame retarders, etc., such as a glass fiber, a carbon fiber, a half-carbonized fiber, a cellulosic fiber, and a glass bead, is also used. For example, various additives, such as composite material containing a glass fiber of engineering plastics, such as PET, PBT, LCP, POM, PA, and PPS, or a flame retarder, a foaming agent, an antimicrobial agent, and a cross linking agent, are added. Moreover, it is independent, or the additive for resin currently used conventionally if needed, for example, polyolefine system resin impalpable powder, a polyolefine system wax, an ethylene screw AMAIDO system wax, metallic soap, etc. can be used together and used. The thermosetting molding material which it is [ molding material ] an epoxy resin, melamine resin, an unsaturated polyester resin, etc., and made fillers, flame retarders, etc., such as a glass fiber besides natural resin, a carbon fiber, a half-carbonized fiber, a cellulosic fiber, and a glass bead, contain as thermosetting resin is mentioned.

[0030] Although the polymer binding function agent of this invention can be added with the addition of arbitration to the above-mentioned synthetic resin, it is good the about 0.05 to 20 weight section, and to add at a rate of the about 0.1 sections - 10 weight sections preferably to the resin 100 above-mentioned section as a content of a functional agent component. Moreover, according to the function which a functional agent part has as a polymer binding function agent, and the purpose to be used, two or more sorts can be used together including the combination of a different-species functional agent like the combination of an of-the-same-kind functional agent like a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent or a triazine system ultraviolet ray absorbent or an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer and an antioxidant, and light stabilizer, and the synergistic effect can be acquired.

[0031] The independent or above-mentioned resin is added as an object for synthetic resin, and it is kneaded by the roll mill, the Banbury mixer, or the kneader, and mixes with a Henschel mixer, a super mixer, a tumbler, etc. according to a conventional method with the above-mentioned resin which is cut out by the sheet-like masterbatch, or is made into the pellet of a masterbatch by the pelletizer and is used, and the polymer binding function agent of this invention is cast by the roll mill, the injection molding machine, the extrusion briquetting machine, an inflation briquetting machine, etc.

[0032] Textile materials well-known as textile materials are mentioned. For example, they are a polyethylene terephthalate fiber, a polyamide fiber, polypropylene system fiber, acrylonitrile system fiber, a polyurethane fiber, polyethylene system fiber, polyvinyl chloride system fiber, a polyvinylidene chloride fiber, etc. The processing approach is also conventionally performed according to the well-known spinning approach, respectively. It is desirable to add at a rate of the about 0.1 to 5 weight section to the above-mentioned resin 100 weight section as an addition of a polymer binding function agent as a functional agent component.

[0033] Also in a paper ingredient, a nonwoven fabric ingredient, a coating, a coating agent, a textile-printing agent, printing ink, or adhesives, it is conventionally made according to a well-known approach. As the processing approach, it is conventionally made by each well-known art, for example, paper manufacture, and forming membranes, applying, printing and printing. As a coating, ultraviolet curing, such as urethane acrylate systems, such as powder coatings, such as aqueous dispersion molds, such as aqueous solution molds, such as oily solvent molds, such as a well-known acrylic melamine system, an alkyd melamine system, a polyester melamine system, an acrylic isocyanate system, and a 2 liquid polyurethane system, an acrylic melamine system, and an alkyd melamine system, an acrylic resin emulsion system, and a fluororesin emulsion system, an acrylic isocyanate system, a polyester isocyanate system, and a polyester epoxy system, an epoxy acrylate system, and a polyester acrylate system, an electron ray hardening coating, etc. be mentioned conventionally. For an application, they are the object for metal plates especially the object for automobiles, the object for coil coatings, an object for building materials, an object for woodwork, etc. A type dry type with the same said also of a coating agent and adhesives and wet is mentioned.

[0034] As a textile-printing agent, the type of a well-known acrylic resin emulsion system, an acrylic styrene resin emulsion system, and a synthetic-rubber system is mentioned

conventionally. As printing ink, ink, such as rotoravure inks, such as offset ink, such as well-known rotation and a sheet, an object for plastic film sheets, an object for aluminum foil, and \*\* building materials, for panels, etc., and ink for metal plates, is mentioned conventionally. As an electrophotography developer and ink jet ink, well-known full color, a mono-color, the dry-developing agent of monochrome, an aqueous developer, aquosity, oiliness, and solid type ink jet ink are mentioned conventionally. The developer and ink which are especially used for the application of the full color images an advertisement, the object for signboards, for sheathing paint, etc. are mentioned.

[0035] Although the addition of the polymer binding function agent to each above-mentioned ingredient changes for the application and the purpose which are used, it is desirable to add at a rate of the about 0.1 to 10 weight section as one criteria as an addition as a functional agent component to the resin solid content 100 weight section. Moreover, according to the purpose, two or more sorts can be similarly used together with having described above as a polymer binding function agent including a function of the same kind or a different-species function, and the synergistic effect can be acquired.

[0036] It is desirable to use it by the ratio of more ones as an addition generally like a thin film [ like a film ] whose product is, or yarn in the case of being thin, and the time of being that in which an ingredient tends to deteriorate, the situation used being put to a severe environment like an outdoor coating, and the endurance over a long period of time being expected.

[0037] As the wet processing approach, a heating stirring reaction vessel, a mixed stirring reaction vessel, dissolver mixing, etc. are mentioned, and a mixing roll mill, a kneader, a ball mill, attritor, a sand mill, a broadside medium disperser, an end-fire array medium disperser, a continuation broadside medium disperser, a continuation end-fire array medium disperser, etc. are used as the processing approach by wet distribution. The dry-type dissolution and the distributed processing approach can use the approach and processing machine which were mentioned with the above-mentioned synthetic resin.

[0038] As coloring matter used when coloring goods, such as coloring of synthetic resin, a coating, a textile-printing agent, printing ink, an electrophotography developer, or ink jet ink, the organic pigment usually used, an inorganic pigment, an extender, and a color are used. Specifically For example, solubility azo pigment, insoluble azo pigment, a polyazo system pigment, Azomethine azo pigment, an anthraquinone system pigment, phthalocyanine pigment, The Quinacridone system pigment, a peri non-perylene system pigment, an azomethine system pigment, An isoindolinone system pigment, isoindole pigment, a pyrrolo pyrrole system pigment, Organic pigments, such as a fluorescent pigment, a carbon black pigment, a titanium oxide system pigment, They are not extenders, such as inorganic pigments, such as Synthetic Ochre, rouge, chrome oxide, ultramarine blue, a multiple oxide pigment, and zinc sulfide, a calcium carbonate, talc, a kaolin, and a barium sulfate, and the thing which a disperse dye and an oil color are mentioned further and limited especially.

[0039] As an approach of using together the above-mentioned polymer binding function agent, in order to improve the endurance over discoloration of coloring matter, tenebrescence, etc., beforehand, mixed processing and covering processing are carried out to coloring matter in the production process of coloring matter, and it is carried out by the approach of adding at the time of preparation of coloring constituents, such as the coloring constituent for synthetic resin, a coating, a textile-printing agent, printing ink, an electrophotography developer, or ink jet ink, the approach of preparing as a workpiece of coloring matter, etc. It is also effective to process it in the shape of a minute polymer bead in to use together and process two or more polymer binding function agents depending on the purpose and covering processing, or to fix by bridge formation processing etc.

[0040] A polymer joint ultraviolet ray absorbent is used for the sunscreen product of a medicated cosmetic among the polymer binding function agents of this invention. The polymer joint ultraviolet ray absorbent which was made to carry out a condensation reaction to the reactant polymer which described above the ingredient of ultraviolet ray absorbents, such as those acids chloride ghost, such as cinnamon acid systems, such as benzoic-acid systems, such as a benzoic acid, p-aminobenzoic acid, and p-dimethylamino benzoic acid, a cinnamon acid, and

p-methoxy cinnamonic acid, and a salicylic acid, and was obtained is used. The safety to the skin is high, it has the engine performance which absorbs effectively UV-A (320-400nm) and UV-B (290-320nm) harmful to the skin, can blend with bases, such as a cream, a milky lotion, an oil, and a lotion, at homogeneity, and is [ it flows, and ] hard to fall by sweat or water bath, and it is called for that stability is still better. Although not generally decided as loadings with the situation that the skin is put, the purpose of use, the ingredient to be used, etc., it is used at about 1 - 20 % of the weight by ingredient conversion of an ultraviolet ray absorbent.

[0041]

[Example] Next, although a synthetic example and an example are given and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited at all by \*\*'s and others example. In addition, there are weight criteria with sentence CHUBU ENGINEERING CORPORATION or %. The synthetic example 1 (composition of the polymer joint antioxidant -1)

The ethylene-vinylalcohol copolymer (weight ratio; 83.2:16.8, hydroxyl equivalent:266.1) 40.0 section, the xylene 200 section, and the 3-(3', 5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionic-acid 46.0 section were taught to the reaction container equipped with the reflux condenser equipped with a thermometer, stirring equipment, and an aquametry receiver, and the heating dissolution was carried out. The 0.3 sections of p-toluenesulfonic acid were added as a catalyst, and the pyrogenetic reaction was carried out at 140 degrees C. The moisture generated during the reaction was removed out of the system with the aquametry receiver. The reaction was advanced checking advance of an esterification reaction with an infrared absorption spectrum. After the completion of a reaction, it cooled, it poured in into isopropyl alcohol, the resultant was deposited, and it filtered. it washes and dries by isopropyl alcohol -- making -- "the polymer joint antioxidant -1" -- 71.8 \*\*\*\*\*. The product was checked by the infrared absorption spectrum and NMR. As for about 55,000 weight average molecular weight, the number average molecular weight by the GPC method showed about 290,000.

[0042] Thermal analysis performed the heat instability test of the polymer joint anti-oxidant -1 obtained above, and it compared with the 2,6-di-t-butyl-p-cresol ("the well-known anti-oxidant -1" is called BHT and the following) and pentaerythritol-tetrakis [3-(3', 5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate] ("the well-known anti-oxidant -2" is called below) which are a well-known anti-oxidant. Decomposition initiation temperature is differential thermal analysis (DTA), and weight reduction was measured by thermogravimetric measurement. The Measuring condition of thermal analysis is a part for programming-rate/of 10 degrees C under an air air current. Moreover, the content of 2 and 6-G t-butylphenol ("BP" is called below) conversion showed the content of each anti-oxidant residue. The heat-instability-test result was shown in Table 1.

[0043] Table 1 Heat-instability-test result

	重合体結合酸化防止剤 - 1	公知の酸化防止剤 - 1	公知の酸化防止剤 - 2
BP 換算含有率	38 %	94 %	70 %
分解開始温度	317 °C	193 °C	312 °C
重量減少率			
100 °C	1.1 %	1.1 %	0.2 %
200 °C	2.4 %	86.1 %	0.4 %
300 °C	5.6 %	89.6 %	2.6 %

[0044] Decomposition initiation temperature is 317 degrees C, and the polymer joint antioxidant -1 is considered to originate in the polymer component although weight reduction is also seen only, and it is usable to about 300 degrees C like the well-known antioxidant -2. The well-known antioxidant -1 has a large decrease of weight by sublimation rapidly at 193 degrees C, and a service condition has a limit.

[0045] The synthetic examples 2-4 (composition of polymer joint antioxidant-2-4)

In the synthetic example 1, the ethylene-vinyl alcohol system copolymer of Table 2 was used instead of the ethylene-vinylalcohol copolymer, and polymer joint antioxidant-2-4 were

compounded like the synthetic example 1. The content of BP conversion showed the content of the antioxidant residue in a polymer joint antioxidant.

[0046] Table 2 Ethylene-vinyl alcohol system copolymer and polymer joint antioxidant

合成例	エチレン-ビニルアルコール系共重合体		重合体結合酸化防止剤		
	材料名	使用量 (部)	番号	BP 換算含有率	平均分子量
2	エチレン-ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体 (重量比; 82.1 : 14.7 : 3.1、水酸基当量: 299.6)	45.0	- 2	36 %	数平均5万 重量平均27万
3	エチレン-ビニルアルコール共重合体 (重量比; 79.9 : 20.1、水酸基当量: 218.9)	32.9	- 3	42 %	数平均6万 重量平均33万
4	エチレン-ビニルアルコール共重合体 (重量比; 92.3 : 7.7、水酸基当量: 573.0)	86.1	- 4	24 %	数平均4万 重量平均22万

[0047] The synthetic examples 5-6 (composition of polymer joint antioxidant-2--4) Instead of 3-(3', 5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionic acid, polymer joint antioxidant-2--4 were compounded like the synthetic example 1 using the antioxidant which has the carboxyl group of Table 3. Moreover, the content of BP conversion showed the content of an antioxidant.

[0048] Table 3 Antioxidant and polymer joint antioxidant which have carboxyl group

合成例	カルボキシル基を有する酸化防止剤		重合体結合酸化防止剤	
	材料名	使用量 (部)	番号	BP 換算含有率
5	3-(3'-t-ブチル-5'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸	39.0	- 5	41 %
6	3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸	41.3	- 6	40 %

[0049] The synthetic example 7 (composition of the polymer joint ultraviolet ray absorbent -1) 3-[3'-(2''H-benzotriazol -2''-IRU)-4'-hydroxyphenyl] propionic acid was made to react with a thionyl chloride in a chlorine-based solvent according to a conventional method beforehand, and it was made acid chloride. Subsequently, the 59.0 sections are taught, the heating dissolution was carried out, and 5-hour and half heating reflux of the ethylene-vinylalcohol copolymer 40.0 section used for the reaction container equipped with the reflux condenser which has a thermometer, stirring equipment, and a moisture desiccating-agent machine in the synthetic example 2, the toluene 500 section, and the 3-[3'-(2''H-benzotriazol -2''-IRU)-4'-hydroxyphenyl] propionyl chloride obtained by the above was carried out. The water 200 section was added after radiationnal cooling, and it neutralized by the sodium carbonate, and it poured in into isopropyl alcohol, the resultant was deposited, and it filtered. Fully wash, it was made to dry by water and isopropyl alcohol, and the "polymer joint ultraviolet ray absorbent -1" 82.3 section was obtained.

[0050] The product was checked by the infrared absorption spectrum and NMR. As for about 37,000 weight average molecular weight, the number average molecular weight by the GPC method showed about 150,000. The content of the ultraviolet ray absorbent residue of the obtained polymer joint ultraviolet ray absorbent -1 is 2. -(2''- benzotriazol -2''-IRU)- It is 34% when the content of phenol ("BTA" is called below) conversion shows. Moreover, the solution of the concentration of 100 mg/l and its diluted ultraviolet and visible absorption spectrum of a solution were measured to dichloromethane using the quartz cell. 304nm and the big absorption to 344nm were shown.



[0051] The synthetic example 8 (composition of the polymer joint ultraviolet ray absorbent -2) The xylene solution 78.6 section which dissolved the 2-[4''-[(2'''-KURORU carbonyl-propionyloxy)-3'''-dodecyloxy propyloxy]-2''-hydroxyphenyl]-4 and 6-bis(2' and 4'-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine 28.6 section beforehand was prepared. The xylene 500 section was made to add and dissolve the ethylene-vinylalcohol copolymer 40.0 section used in the synthetic example 2 in the reaction container equipped with a thermometer, an agitator, and reflux tubing. The 3-[3'-(2 ''H-benzotriazol -2''-IRU)-4'-hydroxyphenyl] propionyl chloride 44.4 section used in the synthetic example 7 is taught there, the heating dissolution was carried out to it, and heating stirring was carried out at 120 degrees C for 2 hours. Subsequently, the xylene solution of the carboxylic-acid chloride of the azine system ultraviolet ray absorbent prepared above was added, and the reaction was performed at 130 degrees C for 2 hours. The isopropyl alcohol 200 section and the water 200 section were added after radiational cooling, and it neutralized by the sodium carbonate, and it poured in into isopropyl alcohol, the resultant was deposited, and it filtered. Fully wash, it was made to dry by water and isopropyl alcohol, and the 93.9 sections were obtained for "the polymer joint ultraviolet ray absorbent -2."

[0052] The product was checked by the infrared absorption spectrum and NMR. The content of the ultraviolet ray absorbent residue of the obtained polymer joint ultraviolet ray absorbent -2 is 22% and 2 by BTA conversion. - (2'-hydroxyphenyl) it is 12% in -4 and 6-bis(phenyl)-1,3,5-triazine ("TAZ" is called below) conversion, and the conversion content of the both sum total is 34%.) The polymer joint ultraviolet ray absorbent -2 was dissolved in dichloromethane like the synthetic example 7, and the ultraviolet and visible absorption spectrum was measured. 299nm and the big absorption to 342nm were shown.

[0053] The synthetic example 9 (composition of the polymer joint ultraviolet ray absorbent -3) It was made to react similarly like the synthetic example 8 in the synthetic example 8 except making the charge of 3-[3'-(2 ''H-benzotriazol -2''-IRU)-4'-hydroxyphenyl] propionyl chloride into the 26.9 sections. The content of the ultraviolet ray absorbent residue of the obtained polymer joint ultraviolet ray absorbent -3 is 13% in 17% and TAZ conversion at BTA conversion, and the conversion content of the both sum total is 30%. The ultraviolet and visible absorption spectrum showed 299nm and the big absorption to 342nm similarly. The hydroxyl value by the residual hydroxyl group is about 26.

[0054] The synthetic example 10 (composition of polymer joint light stabilizer -1) The ethylene-acrylic-acid copolymer (weight ratio; 74.5:25.5, carboxyl group equivalent:282.6) 70.0 section is dissolved in the reaction container equipped with a thermometer, an agitator, and reflux tubing at the mono-chlorobenzene 500 section, and according to a conventional method, it acid-izes [ chloride-], it continues using a thionyl chloride, and is 4-hydroxy. - The 1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-piperidine 46.7 section was taught, heating reflux was carried out for 5 hours, and it was made to react. The water 200 section was added after radiational cooling, and it neutralized by the sodium carbonate, and it poured in into isopropyl alcohol, the resultant was deposited, and it filtered. by water and isopropyl alcohol, it fully washes and dries -- making -- "polymer joint light stabilizer -1" -- 98.7 \*\*\*\*\*. The product was checked by the infrared absorption spectrum and NMR. When the content of 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine ("TMP" is called below) conversion shows the content of the light stabilizer residue of the obtained polymer joint light stabilizer -1, it is 31%.

[0055] The synthetic example 11 (composition of polymer joint light stabilizer -2) in the synthetic example 8, it reacts like the synthetic example 8 except making the charge of 4-hydroxy-1, 2, 2 and 6, and a 6-pentamethyl-piperidine into the 33.9 sections -- making -- "polymer joint light stabilizer -2" -- 91.9 \*\*\*\*\*. The content of the light stabilizer residue of the obtained polymer joint light stabilizer -4 is 27% in TMP conversion, and the acid number by the residual carboxyl group is about 34.

[0056] The synthetic examples 12-13 (composition of polymer joint light stabilizer-3--4) It is 4-hydroxy like the synthetic example 10. - Polymer joint light stabilizer -2 and -3 were compounded using the light stabilizer which has the hydroxyl group of Table 4 instead of a 1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-piperidine. Moreover, the content of TMP conversion showed the content of light stabilizer residue.

[0057] Table 4 Light stabilizer and polymer joint light stabilizer which have hydroxyl group

合成例	水酸基を有する光安定剤	重合体結合光安定剤		
	材料名	使用量 (部)	番号	TMP換算 含有率
12	4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン	42.9	- 3	32 %
13	1-オクチルオキシ-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン	77.8	- 4	25 %

[0058] The synthetic example 14 (composition of the polymer joint antistatic agent -1) The ethylene-acrylic-acid copolymer (weight ratio; 90.0:10.0, carboxyl group equivalent:720.5) 72.0 section is dissolved in the reaction container equipped with a thermometer, an agitator, and reflux tubing at the mono-chlorobenzene 250 section, according to a conventional method, it acid-izes [chloride-] using a thionyl chloride, and the ethylene glycol-propylene glycol copolymer monobutyl ether (weight ratio; 50:50, number-average-molecular-weight; about 970) 92.2 section and the methyl-isobutyl-ketone 250 section were taught continuously, and heating reflux was carried out. The reaction was advanced for 5 hours, checking advance of an esterification reaction with an infrared absorption spectrum. After the completion of a reaction, cooled, added the water 200 section, neutralized by the sodium carbonate, and it was made to deposit in propyl alcohol, and filtered. Fully wash, it was made to dry by water and isopropyl alcohol, and the "polymer joint antistatic-agent -1" 151 section was obtained. The product was checked by the infrared absorption spectrum and NMR. The content of an ethylene glycol-propylene glycol copolymer chain ("PEP" is called below) is 55%.

[0059] The synthetic example 15 (composition of the polymer joint antistatic agent -2) The ethylene-acrylic-acid copolymer (weight ratio; 74.5:25.5, carboxyl group equivalent:282.6) 70.0 section is acid-chloride-ized using a thionyl chloride, and the diethylamino ethanol 46.7 section was taught and was made to react continuously like the synthetic example 14. After the reaction, it neutralized, filtered, washed and dried and the "polymer joint antistatic-agent -2" 98.7 section was obtained. The product was checked by the infrared absorption spectrum and NMR. The content of a diethylaminoethyl radical ("DEA" is called below) is 22%.

[0060] Example 1 (example of manufacture of the pellet of a polymer binding function agent) The polymer joint antioxidant -1 obtained in the synthetic example 1 was kneaded with the roll mill (roll skin temperature: 50 degrees C), and it pulled out as a sheet, and considered as the pellet of the polymer joint antioxidant which contains about 3x3x2mm antioxidant residue 36% by BP conversion by the pelletizer. Similarly, polymer joint antioxidant-2--6 obtained in the synthetic examples 2-15, polymer joint ultraviolet ray absorbent-1--3, polymer joint light stabilizer-1--4, and polymer joint antistatic-agent-1--2 were used as the pellet or the sheet.

[0061] Example 2 (example of manufacture of the masterbatch containing a polymer joint antioxidant)

The polymer joint antioxidant 55.6 section obtained by the low-density-polyethylene (specific gravity 0.918, MFR:12) 44.4 section in the synthetic example 1 was kneaded with the roll mill (roll skin temperature: 120 degrees C), it pulled out as a sheet, and the masterbatch which contains an about 3x3x2mm polymer joint antioxidant by the pelletizer was obtained. This masterbatch contains antioxidant residue 20% by BP conversion. Similarly polymer joint antioxidant-2--6 obtained in the synthetic examples 2-15, polymer joint ultraviolet ray absorbent-1--3, polymer joint light stabilizer-1--4 and the polymer joint antistatic agent -1, and -2 were kneaded with polyethylene, and it pulled out as a sheet, and judged, or it was processed by the pelletizer, and considered as the masterbatch whose conversion content of a functional agent is 20%, respectively.

[0062] Example 3 (example of manufacture of the masterbatch containing a polymer joint antioxidant)

After mixing the low-density-polyethylene (specific gravity 0.918, MFR:12) 86.1 section and the



polymer joint antioxidant 13.9 section enough with a high-speed mixer (Henschel mixer), the biaxial extruder was used, and it kneaded and corned at 130–150 degrees C, and the masterbatch containing the polymer joint antioxidant of the shape of a cylinder with a magnitude of about 3x3mm was obtained. This masterbatch contains antioxidant residue 5% by BP conversion. Similarly, polymer joint antioxidant-2--6 obtained in the synthetic examples 2-15, polymer joint ultraviolet ray absorbent-1--3, polymer joint light stabilizer-1--4 and the polymer joint antistatic agent -1, and -2 were kneaded [ polyethylene and ], and were corned, and it considered as the masterbatch whose conversion content of a functional agent is 5%, respectively. Similarly, it replaced with the above-mentioned polyethylene, added, kneaded and corned to polypropylene, a polycarbonate, ABS, polystyrene, and polybutyrene terephthalate resin, respectively, and considered as the masterbatch whose conversion content of a functional agent is 5%, respectively.

[0063] The polyethylene masterbatch (it contains 20% by BP conversion) of the polymer joint anti-oxidant -1 obtained in the example 2 was added and kneaded with the roll mill (roll skin temperature: 120 degrees C) to example 4 low density polyethylene (specific gravity 0.918, MFR:12) 0.25% and 1.0% (they are 0.05% and 0.2% by BP conversion), and it cast on the sheet. Moreover, for the comparison, similarly, it added and a well-known anti-oxidant -1 and well-known -2 were kneaded so that the content in BP conversion might become 0.05% and 0.2% to low density polyethylene, and it was cast on the sheet. in order to see the heat-resistant stability it is unstable against the index of the antioxidizing capacity of the low-density-polyethylene sheet containing the obtained polymer joint anti-oxidant -1 -- differential thermal analysis (DTA) -- oxidation initiation temperature -- having measured . The well-known antioxidant -1 and the sheet containing -2 were measured similarly. The measurement result was shown in the 1st column of Table 5. DTA was measured the condition under a part for /, and the programming-rate air air current of 10 degrees C. At the oxidation initiation temperature by DTA, improvement was accepted compared with un-adding, respectively. Moreover, compared with un-adding, improvement was accepted, respectively also about the sheet created using the masterbatch which contains polymer joint anti-oxidant-2--6 similarly.

[0064] The low-density-polyethylene sheet which carries out addition 2% (BP conversion content: 0.4%) like example 5 example 4, and contains the polymer joint anti-oxidant -1 was prepared, the obtained film was heated in gear oven at 50 degrees C, and it was shown in the 2nd column of Table 5 as compared with the sheet which contains the well-known anti-oxidant -1 processed similarly and -2 with the rate of change of the characteristic absorption according the thermal stability of an anti-oxidant component to infrared spectroscopy. To change not having been accepted and the polymer joint antioxidant -1 having not changed a content, with the well-known antioxidant -1, it did not sublimate and remain and the well-known antioxidant -2 also showed that it was decreasing about twenty percent five days after by the comparison of the amount of thing passage-of-time survival at the time of heating by infrared spectroscopy. moreover, change is not accepted, respectively about the sheet created using the masterbatch which contains polymer joint anti-oxidant-2--6 similarly, but reduction of the content by vaporization etc. sees -- having -- there was nothing.

[0065] 2 section (BP conversion: 0.4 sections) mixing of the polyethylene masterbatch (BP conversion: 20%) of the masterbatch (pigment content: 30%) 3.3 section of a carbon black pigment and the polymer joint anti-oxidant -1 of an example 2 was carried out at the example 6 low-density-polyethylene 94.7 section, and it kneaded for 2 minutes with the roll mill (roll skin temperature: 120 degrees C), and cast with a heat press (160 degrees C, 100kg/cm2, 1 minute), and about 0.15mm black film was obtained. A well-known anti-oxidant -1 and well-known -2 were used similarly, it added, kneaded and cast so that it might become 0.4% to low density polyethylene by BP conversion, respectively, and about 0.15mm black film was obtained.

[0066] The obtained film was heated by KIAOBUN at 60 degrees C, the blooming phenomenon to the polyethylene sheet front face of an anti-oxidant was investigated from the situation of surface cloudiness, and it displayed on the 3rd column of Table 5 as compared with the above-mentioned well-known anti-oxidant -1 and the sheet containing -2. The result of having performed the blooming test is a polymer joint anti-oxidant. - The polyethylene sheet used one

time did not show the blooming phenomenon to a front face at all. The polyethylene sheet which used the well-known anti-oxidant -2 caused the blooming of an anti-oxidant greatly on the front face. Moreover, although the front face did not change the sheet of the well-known antioxidant -1, this is because an antioxidant sublimates at 60 degrees C and does not remain on a sheet. Moreover, the sheet which \*\*\*\*\*ed) using the masterbatch which contains polymer joint anti-oxidant-2--6 similarly did not show the blooming phenomenon to a front face at all, either.

[0067] Table 5 Heat-instability-test result of polyethylene sheet

	重合体結合酸化 防止剤-1	公知の酸化防止 剤-1	公知の酸化防止 剤-2
熱分解温度の向上 (DTA 酸化開始温度)			
無添加	220 °C	220 °C	220 °C
BP 換算添加量			
0.05 % 添加	226 °C	221 °C	239 °C
0.2 % 添加	233 °C	225 °C	256 °C
加熱時の経時残存性 (赤外分光法の相対比較)			
加熱処理前	100	100	100
50 °C、1 日	100	0	99
50 °C、5 日	100	0	81
表面へのブルーム性		(昇華してしま い、ブルーム無 し)	
60 °C、1 日	ブルーム無し		ブルーム大
60 °C、5 日	ブルーム無し		ブルーム大

[0068] the polyethylene masterbatch which contains in example 7LLD (linear low consistency) polyethylene (specific gravity : 0.920 MFR:2.1) the polymer joint ultraviolet ray absorbent -1 obtained in the example 2 -- 0.5% (it is 0.1% at the content of the BTA conversion in resin) -- moreover The polyethylene masterbatch containing the polymer joint ultraviolet ray absorbent -2 was blended with the mixer so that it might become 0.5% (it is 0.1% at TAZ in resin, and the sum total content of BTA conversion), and the film with a thickness of 50micro was obtained with the 30m [/m ] inflation extruder, respectively. Moreover, it is 2-(3'-t-butyl-5'-methyl-2'-hydroxy-phenyl)-2H-5-Krol-benzotriazol (content of BTA conversion: 67%) because of a comparison. 0.15% (BTA conversion content in resin: 0.1%) and bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate (content of TMP conversion: 59%) which are called below "the well-known ultraviolet ray absorbent -1" 0.15% (TMP conversion content in resin: 0.09%) called below "well-known light stabilizer -1" was used together, it added and kneaded to low density polyethylene, and the film with a thickness of 50micro was obtained with the inflation extruder.

[0069] In order to see the ultraviolet-ray-degradation prevention ability of the polyethylene film containing the obtained polymer joint ultraviolet ray absorbent, the weatherproof accelerated test machine (a sunshine mold weatherometer, 63 degrees C, a spray cycle : 12 minutes/ (o'clock)) performed the weathering test, extent of the ultraviolet ray degradation of a film was judged by change (speed of testing: a part for 200mm/) of the elongation percentage of a film, and it compared with the film of concomitant use with the well-known ultraviolet ray absorbent -1 and well-known light stabilizer -1. The measurement result was shown in Table 6. As for each thing which added the ultraviolet ray absorbent component to big degradation having been seen for fracture point reinforcement with time, change had especially un-adding [ little ], and effectiveness was accepted. It is shown that the film containing especially a polymer joint ultraviolet ray absorbent excels [ reduction / of the remaining rate of fracture point reinforcement ] in about 10% and little remarkable prolonged durability of the effectiveness of ultraviolet-ray-degradation prevention. The film which added light stabilizer to the well-known ultraviolet ray absorbent further fell a little more than 20% by fracture point reinforcement, and showed the result inferior to a polymer joint ultraviolet ray absorbent. Since the added well-known functional agent is low molecular weight, together with the result of an example 8, it vaporizes, and a blooming thru/or since the content of an active principle decreased, this is

considered. In the above, improvement in the physical properties of a film is further found by using together polymer joint light stabilizer and a polymer joint antioxidant to a polymer joint ultraviolet ray absorbent.

[0070] Table 6 Weatherproof accelerated test result of polyethylene sheet (tensile test compares)

	照射時間 (hr)	破断点強度		伸び率	
		kg/mm <sup>2</sup>	残率%	伸び%	残率%
原料ポリエチレン (LLDPE) 単独	0	3.61	100	680	100
	400	2.06	57	650	96
	600	1.81	50	630	93
重合体結合紫外線吸 収剤-1含有ポリエ チレン	0	3.23	100	660	100
	400	2.99	93	630	95
	600	2.91	90	680	103
重合体結合紫外線吸 収剤-2含有ポリエ チレン	0	3.52	100	680	100
	400	3.23	92	690	101
	600	3.14	89	690	101
公知の紫外線吸収剤 -1、光安定剤-1含 有ポリエチレン	0	3.47	100	700	100
	400	3.06	88	640	91
	600	2.74	78	650	93

[0071] So that it may become 0.68% with the content of the BTA conversion of the polyethylene masterbatch of the polymer joint ultraviolet ray absorbent -1 of masterbatch (pigment content: 30%) 3.3% of a carbon black pigment, and an example 2 to example 8 low density polyethylene (specific gravity 0.918, MFR:12) Moreover, independently, the polyethylene masterbatch containing the polymer joint ultraviolet ray absorbent -2 is mixed so that it may become 0.68% with the sum total content of TAZ and BTA conversion. It kneaded for 2 minutes with the roll mill (roll skin temperature: 120 degrees C), and cast with a heat press (160 degrees C, 100kg/cm<sup>2</sup>, 1 minute), and two kinds of about 0.15mm black films containing the polymer joint ultraviolet ray absorbent -1 or -2 were obtained. Moreover, it adds and cast [ kneaded and ] and about 0.15mm black film was obtained so that it might become 0.68% similarly with the content of BTP conversion of the well-known ultraviolet ray absorbent -1.

[0072] The obtained film was heated by 60-degree C KIAOBUN, and the blooming phenomenon to the polyethylene sheet front face of an ultraviolet ray absorbent was investigated from the situation of surface cloudiness. As compared with the film containing the above-mentioned well-known ultraviolet ray absorbent -1, it displayed on Table 7. Neither of polyethylene sheet with which the result of having performed the blooming test used the polymer joint ultraviolet ray absorbent completely showed the blooming phenomenon to a front face. The film which used the well-known ultraviolet ray absorbent -1 caused the blooming of an ultraviolet ray absorbent greatly on the front face.

[0073] Table 7 Blooming sex-test result to polyethylene sheet front face

	重合体結合紫外線 吸収剤-1含有ポリ エチレン	重合体結合紫外線 吸収剤-1含有ポリ エチレン	公知の紫外線吸収 剤-1含有ポリエ チレン
60℃、1日	ブルーム無し	ブルーム無し	ブルーム大
60℃、5日	ブルーム無し	ブルーム無し	ブルーム大

[0074] It is the following, and the masterbatch for composite-material coloring for example 9 automobiles was made and prepared. It mixed to homogeneity with the 1.0 section high-speed mixer, the propylene block-copolymer 95 section, the LLD polyethylene 5 section, the talc 10 section, the titanium oxide 20 section, the ultramarine blue 20 sections, the ferrous-oxide 4 section, the Synthetic Ochre 3 section, the carbon black 8 section, the polyethylene wax 20 section, the calcium stearate 5 section, the magnesium stearate 5 section, and the polymer joint

antistatic agent -1 were extruded for 20% polyethylene masterbatch of the 2:2 sections and the polymer joint anti-oxidant -1 at 180 degrees C with the extrusion briquetting machine, and the masterbatch for coloring of a pellet type was obtained.

[0075] Subsequently, the 3.4 sections and the calcium stearate 0.1 section were mixed [ 20% polyethylene masterbatch of the three sections and the polymer joint anti-oxidant -1 ] for 20% polyethylene masterbatch of the 2.2 sections and polymer joint light stabilizer -1 with the tumbler, and the composite-material (resinous principle consists of polypropylene / ethylene-propylene rubber / isotactic polypropylene, and contains talc 20%) 100 section for molding components for automobiles and the pigment masterbatch obtained by the above were cast by the molding temperature of 220 degrees C, and back pressure of 15kg/cm<sup>2</sup> with the injection molding machine. The result of having excelled in the physical-properties trial of tension, bending, Izod impactive strength, tension ductility, a bending elastic modulus, etc. enough was shown, the coloring agent was also colored homogeneity, and the obtained test piece was what is enough satisfied also in durability test, such as crack initiation in a weatherproof accelerated test, and heat deterioration time amount in a heat resistance test. It replaces with the polymer joint antistatic agent -1, the polymer joint antioxidant -1, and the polymer joint light stabilizer -1 which were used above, the polymer joint antistatic agent -2, polymer joint antioxidant-2--6, and polymer joint light stabilizer-2--4 are used, and improvement in the physical properties of molding is found similarly.

[0076] Example 10 carboxyl-group content thermosetting acrylics (acid-number:10, solid content which it is with a varnish: 50%) Solvent : Solvesso 100/the n-butanol (85:15) mixed solvent 140 section, The methoxymethyl MERAMEN resin (solid content: 60%, solvent:methanol / isopropanol / isobutanol:50:35:15) 50 section, The 2.0 sections were mixed, Solvesso 100/the n-butanol (85:15) mixed solvent 40 section, and the polymer joint ultraviolet ray absorbent -3 were dissolved for the 6.5 sections and polymer joint light stabilizer -2, and the surface-coating resin solution for steel plates was prepared. It applied to the steel plate which carried out rustproofing and an under coat, and hardening was performed on 140 degrees C and the conditions for 30 minutes after desiccation. The sunshine mold weatherometer performed the weathering test of a paint film. Gloss retention high for a long period of time was shown, and the outstanding effectiveness was shown.

[0077] The 2.9 sections, the toluene 20.0 section, the xylene 10.0 section, the n-butanol 6.0 section, and the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 2.1 section were mixed, the thermoplastic acrylic resin (solid content: 40%, toluene / n-butanol:97/3) 100 section for example 11 plastics, the copper copper-phthalocyanine-blue pigment 5 section, and the polymer joint ultraviolet ray absorbent -2 were dissolved for the 4.0 sections and polymer joint light stabilizer -4, and the acryl lacquer enamel was prepared. This was applied to the polycarbonate plate and stoving was carried out for 30 minutes at 120 degrees C after the air dried for 30 minutes with the room temperature. The beautiful blue polycarbonate color card was obtained. Moreover, the sunshine weatherometer performed the weatherability trial and yellowing of a polycarbonate substrate was improved very much.

[0078] Added the toluene / methyl-ethyl-ketone (8:2) mixed solvent 87.2 section, the hydroxypropyl methacrylate 19.2 section, the dioctyl tin JIRAU rate 0.1 section, and the diethoxy acetophenone 2.2 section, enough, stirred, mixed the example 12 polyester diol (copolycondensation polyester diol [ of terephthalic acid-sebacic-acid-ethylene glycol-neopentyl glycol ] mean molecular weight: 2,000) 66.7 section, subsequently the isophorone JISHISO cyanate 22.2 section was made to react, and the ultraviolet-rays hardenability urethane system coating agent was prepared. To it, the 1.7 sections were added for the 0.7 sections and polymer joint light stabilizer -1, the polymer joint antioxidant -1 was stirred, and it mixed. It applied to polyester film by having made this into ultraviolet-rays hardenability adhesives, and dried. Heating sticking by pressure of this is carried out with another polyester film, the ultraviolet ray lamp was further irradiated for 10 seconds, and ultraviolet curing of the adhesives was carried out. Adhesives showed the lightfastness which was excellent while the outstanding adhesive property was shown.

[0079] As base resin of the paint constituent to example 13ABS molding, the polyethylene horse

mackerel peat polyol (average molecular weight 2,000) 100 section, The 3.4 sections and polymer joint light stabilizer -1 for the polymer joint ultraviolet ray absorbent -1 The 1.7 sections, The wet method silica (24nm of diameters of primary particle) 20 section, the butyl-acetate 150 section, The xylol 40 section is blended, and is agitated and prepared. To this The polyhexamethylene carbodiimide system hydrolysis inhibitor 1 section, The coating of the 75% solution (solvent ethyl-acetate/xylene : 1/1) 20 of the hexamethylene di-isocyanate system poly isocyanate which has biuret association section, in addition a 2 liquid type is obtained. This was applied to ABS molding with the atomization pressure of 4kg/cm<sup>2</sup> with the spray gun at 40micro setup of desiccation thickness, and the paint film of rubber tactile feeling which carried out the forced drying for 30 minutes, and was excellent in 80-degree C hot blast was obtained.

[0080] the example 14 carboxyl-group content vinyl chloride vinyl acetate copolymer 20 section and the polymer joint ultraviolet ray absorbent -1 -- the 1.0 sections and polymer joint light stabilizer -1 -- the 0.6 sections -- the butyl-acetate-methyl-isobutyl-ketone-xylene mixed solvent (43:20:20) 70 section -- dissolving -- it -- blue -- a copper copper-phthalocyanine-blue pigment -- the ten sections and yellow added the yellow polyazo pigment, the 11 sections and black added the carbon black pigment 8 section, respectively, and the nine sections and red taught the dimethyl quinacridone pigment to the ball mill, and were made to distribute it for 16 hours The silica was 3-sections-added in the 97 sections, and it mixed in them, and the 75% solution 2.7 of the hexamethylene di-isocyanate system poly isocyanate which has biuret association further section was added, and it mixed, and considered as blue, red, yellow, and a black ink constituent, respectively. The shank was printed by the gravure method on the front face of a half-rigid vinyl chloride film. Desiccation of coloring ink was performed in ordinary temperature, subsequently it aged in the 30-40-degree C thermostatic chamber, and the chlorination vinyl sheet which the pattern of 4 color printing attached was obtained. The outstanding weatherability was shown.

[0081]

[Effect of the Invention] While the functional agent part in a molecule has the function to improve the function of goods as an antioxidant, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, an infrared absorption agent, or an antistatic agent in the polymer binding function agent of this invention, since these functional agent part is combined with the polymer part by the condensation reaction, the defect which the usual low-molecular functional agent has is improved. Moreover, industrially and easily, quality is stabilized and it can compound economically.

[0082] There is no fly off of the functional agent added from causing neither the evaporation and volatilization which occur by the low-molecular functional agent, nor sublimation, and there is no fall of the function by it. Moreover, since a polymer chain part can be widely chosen according to goods, compatibility over goods can be made good, and there is no limit of the addition by a limitation having the compatibility which is seen by the low-molecular functional agent, and it can add a complement freely. Since the blooming phenomenon to a front face is not caused, either, the added amount functions as it is, and those, such as contamination to other goods and inhibition of printing nature, is not started. Furthermore, since it has combined with the polymer, safety and health nature are also high and the goods which were very excellent compared with the conventional low-molecular functional agent can be obtained.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-19711  
(P2001-19711A)

(43)公開日 平成13年1月23日(2001.1.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	4 H 0 2 5
8/14		8/14	4 J 0 0 5
10/00		10/00	4 J 1 0 0
C 0 8 G 65/321		C 0 9 K 3/00	1 0 4 Z
C 0 9 K 3/00	1 0 4		1 0 5
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-193039

(22)出願日 平成11年7月7日(1999.7.7)

(71)出願人 000002820

大日精化工業株式会社  
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(72)発明者 中村 道衛

東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大  
日精化工業株式会社内

(72)発明者 柳本 宏光

東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大  
日精化工業株式会社内

(74)代理人 100077698

弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 重合体が結合した機能剤、その製造方法、それらの使用方法及びそれらを使用した物品

(57)【要約】

【課題】 各種合成樹脂類等との相溶性が良く、加工性に優れ、物性的にも熱安定性、耐ブリード性等に優れた実用上極めて有用な重合体結合機能剤を提供すること。

【解決手段】 反応性基を有する機能剤と、該反応性基と縮合反応する基を有する重合体とを反応させて得られた重合体結合機能剤であって、該機能剤が酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、赤外線吸収剤及び／又は帯電防止剤であることを特徴とする重合体結合機能剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応性基を有する機能剤と、該反応性基と反応する基を有する重合体とを反応させて得られた重合体が結合した機能剤（以下単に「重合体結合機能剤」という）であって、該機能剤が酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、赤外線吸収剤及び／又は帯電防止剤であることを特徴とする重合体結合機能剤。

【請求項2】 重合体部分が、ポリオレフィン系重合体、ポリエーテル系重合体、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリビニル系重合体、ポリ（メタ）アクリル系重合体、ポリシリコン系重合体、ポリウレタン系重合体、ポリ尿素系重合体、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種の重合体である請求項1に記載の重合体結合機能剤。

【請求項3】 反応が、水酸基とカルボキシル基又はカルボキシクロリドとの縮合反応である請求項1に記載の重合体結合機能剤。

【請求項4】 機能剤が、3-（3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸、3-（3'-*tert*-ブチル-5'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-〔3'-（2''*H*-ベンゾトリアゾール-2''-イル）-4'-ヒドロキシフェニル〕プロピオン酸、2-〔4''-〔（2'''-クロルカルボニル-プロピオニルオキシ）-3'''-ドデシルオキシプロピルオキシ〕-2''-ヒドロキシフェニル〕-4, 6-ビス（2', 4'-ジメチルフェニル）-1, 3, 5-トリアジン、3-〔3'-（2''*H*-ベンゾトリアゾール-2''-イル）-4'-ヒドロキシフェニル〕プロピオン酸、4-ヒドロキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-ビペリジン、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ビペリジン、1-オクチルオキシ-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ビペリジン、エチレングリコール-プロピレングリコール共重合体モノブチルエーテル、ジエチルアミノエタノール及びそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種であり、重合体が、エチレン-ビニルアルコール共重合体又はエチレン-アクリル酸共重合体又はそれらの誘導体である請求項1に記載の重合体結合機能剤。

【請求項5】 酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、赤外線吸収剤及び帯電防止剤からなる群から選ばれた少なくとも1種の反応性基を有する機能剤と、該反応性基と反応する基を有する重合体を反応させることを特徴とする重合体結合機能剤の製造方法。

【請求項6】 機能剤及び重合体の有する反応性基が、水酸基、カルボキシル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、低級アルキル（C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>）エステル基、エポキシ基、アミノ基、クロトリアジン基及びイソシアネート基からなる群から選ばれた互いに反応する基の組み合わせ

せである請求項5に記載の重合体結合機能剤の製造方法。

【請求項7】 反応が、水酸基とカルボキシル基又はカルボキシクロリドとの縮合反応である請求項5に記載の重合体結合機能剤の製造方法。

【請求項8】 機能剤が、3-（3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸、3-（3'-*tert*-ブチル-5'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-〔3'-（2''*H*-ベンゾトリアゾール-2''-イル）-4'-ヒドロキシフェニル〕プロピオン酸、2-〔4''-〔（2'''-クロルカルボニル-プロピオニルオキシ）-3'''-ドデシルオキシプロピルオキシ〕-2''-ヒドロキシフェニル〕-4, 6-ビス（2', 4'-ジメチルフェニル）-1, 3, 5-トリアジン、3-〔3'-（2''*H*-ベンゾトリアゾール-2''-イル）-4'-ヒドロキシフェニル〕プロピオン酸、4-ヒドロキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-ビペリジン、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ビペリジン、1-オクチルオキシ-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ビペリジン、エチレングリコール-プロピレングリコール共重合体モノブチルエーテル、ジエチルアミノエタノール及びそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種であり、重合体が、エチレン-ビニルアルコール共重合体又はエチレン-アクリル酸共重合体又はそれらの誘導体である請求項5に記載の重合体結合機能剤の製造方法。

【請求項9】 請求項1に記載の重合体結合機能剤を、合成樹脂、繊維材料、紙材料、不織布材料、塗料、コーティング剤、捺染剤、印刷インキ、電子写真現像剤、インクジェットインク、接着剤又は化粧品に添加してなることを特徴とする組成物。

【請求項10】 請求項1に記載の重合体結合機能剤を、合成樹脂、繊維材料、紙材料、不織布材料、塗料、コーティング剤、捺染剤、印刷インキ、電子写真現像剤、インクジェットインク又は接着剤に添加し、常法に従って成型、紡糸、製紙、成膜、塗布、捺染、印刷、電子写真記録、インクジェットプリンティング或いは接着することを特徴とする物品の機能を改良する加工方法。

【請求項11】 請求項1に記載の重合体結合機能剤を、化粧品に添加し、それを用いて化粧することを特徴とする人の皮膚の保護方法。

【請求項12】 請求項1に記載の重合体結合機能剤を、合成樹脂、繊維材料、紙材料、不織布材料、塗料、コーティング剤、捺染剤、印刷インキ、電子写真現像剤、インクジェットインク又は接着剤に添加し、常法に従って成型、紡糸、製紙、成膜、塗布、捺染、印刷、電子写真記録、インクジェットプリンティング或いは接着することによって得られたことを特徴とする機能の改良



された物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合体結合機能剤に関し、更に詳しくは機能剤部分として酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、赤外線吸収剤及び／又は帯電防止剤を結合して有する重合体結合機能剤、その製造方法、重合体結合機能剤組成物、機能改良の加工方法及び機能の改良された物品に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックは、成形加工時加熱による熱的劣化、長期にわたって使用又は保管したりする際に空気中の酸素によって酸化劣化、或いは太陽光線特に紫外線等の作用による光暴露による脆化等による弾性低下、引張り強度の低下、クラックの発生等の樹脂（本明細書においては「樹脂」と「重合体」とは同意義に使用される）物性の低下、電気的性質の劣化、着色等を引き起こしたりする問題点を有している。同様に、コーティング剤、塗料、オフセットインキ、グラビヤインキ、捺染剤等の物品の被覆材料分野の製品においても塗膜の光沢低下、割れ、ブリストア、顔料の変色、褪色等、或いは不適切な包装材料の選定から場合により内容物が紫外線等で品質劣化を引き起こしたりしていた。

【0003】それらを改善するために、酸化劣化に対しては酸化防止剤、例えば、ヒンダートフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等が一般に使用されている。又、紫外線によるプラスチックの変色、脆化等、塗料の光沢低下、割れ、ブリストア、染料、顔料の変色、褪色等の劣化を防ぐ目的では紫外線吸収剤、特にベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、サリシレート系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤等が使用され、単独或いはそれらの酸化防止剤や紫外線吸収剤と併用してヒンダートアミン系等の光安定剤が使用されており、又、帯電防止の目的で帯電防止剤が使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、一般的にこれらの酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の機能性添加剤は低分子量化合物であるため、これらを使用するに当たって種々の不都合を生じている。例えば、比較的沸点の低い化合物や昇華性の化合物では成形加工時や加熱硬化時等の熱加工時、加温状態で保存時や使用時等に昇華、揮発等を起こしたり、温水や酸性、アルカリ性等の水溶液、アルコール、油等の有機溶剤等と接触することによって、機能性添加剤が合成樹脂や塗膜中から抽出されることがあり、酸化防止性、紫外線吸収性や光安定性等の機能剤の効果を長期にわたって持続することができない場合があった。

【0005】又、機能性添加剤を樹脂と混合する場合、樹脂との相溶性が悪い場合には長期使用中に成型加工品

表面や塗装表面にブリードアウト（ブルーミング現象）を起こし、有効添加量の減少をもたらすほか、表面にべたつきを起こしたり、接着性や印刷適性が低下したり、他の物品を汚染する等の問題点が発生することもある。更に機能性添加剤を多量に添加すると、相分離を起こして合成樹脂の透明性や機械的強度を低下させることになるため、添加量に制限があり、改善が要求されていた。更に、機能性添加剤は低分子であることから化合物により皮膚や粘膜に対する刺激性が見られ、又、粉体の場合には粉塵の発生等、安全性や衛生性についても注意が必要のものがある。

【0006】そこで、紫外線吸収剤に付加重合性のメタクリロイル基を付与し、これを他のメタクリルエステルモノマーやスチレンモノマー等と付加共重合させて、紫外線吸収剤を高分子量化し、紫外線吸収剤の揮散、溶出等を防止しようとする試みがなされている。しかしながら、中間原料である（メタ）アクリロイル基等の付加重合性基は一般に保存中等においても徐々に重合してしまうことを避けることは困難であった。更に実用上の問題として、上記の共重合体はアクリル系、メタアクリル系、スチレン、酢酸ビニル系等の共重合体であり、主要な樹脂であるポリエチレン系、ポリプロピレン系等のポリオレフィン系樹脂、各種ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂等、合成樹脂の種類によっては相溶性が充分でない等の如く使用範囲に限界があり、広範な汎用合成樹脂用の物性改良剤としては依然問題点は解決されていない。

【0007】

【課題を解決するため手段】本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、縮合反応性基を有する酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、赤外線吸収剤或いは帯電防止剤を、上記反応性基と反応する基を有する重合体に縮合反応により結合させて得られた重合体結合機能剤によって、上記の問題点を解決できることを見出した。本発明はこの知見に基づいて完成されたものであり、重合体結合機能剤の製造に当たり、互いに反応させる機能剤と重合体とを選択することにより、得られる重合体結合機能剤を、この重合体結合機能剤を添加する合成樹脂類等に対して適正な重合体結合機能剤とすることができ、従来の機能剤に比べて各種合成樹脂類等との相溶性が良く、加工性に優れ、物性的にも熱安定性、耐ブリード性等に優れた実用上極めて有用な重合体結合機能剤を提供するものである。

【0008】即ち、本発明は、反応性基を有する機能剤と、該反応性基と縮合反応する基を有する重合体とを反応させて得られた重合体結合機能剤であって、該機能剤が酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、赤外線吸収剤及び／又は帯電防止剤であることを特徴とする重合体結合機能剤、その製造方法、それらの使用方法及びそれらを使用した物品を提供する。



【0009】本発明の重合体結合機能剤は、反応性基を有する機能剤と、該反応性基と縮合反応する基を有する重合体とを反応させて、機能剤と重合体とを共有結合で結合させて得られるものである。この縮合反応は通常の縮合反応でよく、ポリオレフィン系も含め広範な種類の重合体に対して適用することができる。又、重合体結合機能剤中における機能剤の含有量も容易に制御することができる。特に含有率の高いものが容易に合成できる。

又、使用する重合体及び機能剤の原料及び中間材料も容易に合成或いは入手できる。又、縮合反応系の材料の特長として、多くの場合それらの反応性基が長期保存可能であるので、予め反応原料を多量に製造しておき、必要な時に必要な量の重合体結合機能剤を合成することができる。

【0010】本発明の重合体結合機能剤の特長は、合成樹脂や被覆材料の物性劣化改良剤として、使用される合成樹脂や被覆材料等に対し相溶性に優れ、又、成形物品に使用した場合における成形加工時やコーティング剤、塗料、インキ等の加熱硬化時等でも蒸発や昇華による揮散はなく、水、有機溶媒等への溶出もなく、成型品表面や被覆材表面へのブリードアウトを起こさない等の優れた性質を有すると共に、機能剤が高分子量の重合体が結合していることから、重合体結合機能剤の安全性、衛生性にも優れているものである。

【0011】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明の重合体結合機能剤は、反応性基を有する少なくとも1種の機能剤と、上記反応性基と縮合反応する基を有する重合体とを縮合反応させることによって得られる。本発明で使用する反応性基を有する機能剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、赤外線吸収剤或いは帯電防止剤である。

【0012】機能剤又は重合体の有する反応性基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、低級アルキル(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)エステル基、エポキシ基、アミノ基、クロルトリアジン基及びイソシアネート基等の公知の縮合反応性基からなる群から、例えば、水酸基とイソシアネート基の組み合わせの如く、互いに縮合反応する基の組み合わせとして選択される。

【0013】反応性基を有する機能剤としては、公知の機能剤に上記の反応性基を導入させた誘導体が使用される。例えば、酸化防止剤としては、3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸等、それらの酸クロライド化物等のヒンダートフェノール系酸化防止剤の誘導体、3,3'-チオビスプロピオン酸モノドデシルエステル、3,3'-チオビスプロピオン酸モノオクタデ

シルエステル等、それらの酸クロライド化物等の硫黄系酸化防止剤の誘導体が挙げられる。

【0014】又、紫外線吸収剤としては、例えば、3-[3'-(2"-H-ベンゾトリアゾール-2"-イル)-4'-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸、3-[3'-(2"-H-ベンゾトリアゾール-2"-イル)-5'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸、3-[3'-(2"-H-ベンゾトリアゾール-2"-イル)-5'-エチル-4'-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸、3-[3'-(2"-H-ベンゾトリアゾール-2"-イル)-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸、3-[3'-(5'-クロロ-2"-H-ベンゾトリアゾール-2"-イル)-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸、3-[3'-(2"-H-ベンゾトリアゾール-2"-イル)-4'-ヒドロキシ-5"--(1',1'-ジメチルベンジル)フェニル]プロピオン酸、3-[3'-(2"-H-ベンゾトリアゾール-2"-イル)-4'-ヒドロキシ-5"--(1',1',3',3'-テトラメチルブチル)フェニル]プロピオン酸等、それらの酸クロライド化物等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の誘導体が挙げられる。

【0015】又、別の紫外線吸収剤としては、例えば、2-[4'-[(2"-カルボキシプロピオキシ-3"-ドデシルオキシプロピル)オキシ]-2'-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2',4'-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[4'-[(2'-フタリロキシ-3'-ドデシルオキシプロピル)オキシ]-2'-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2',4'-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン等、それらのジカルボン酸ハーフエステル誘導体、それらの酸クロライド化物等のトリアジン系紫外線吸収剤の誘導体、安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、*p*-ジメチルアミノ安息香酸等の安息香酸系、ケイヒ酸、*p*-メトキシケイヒ酸等のケイヒ酸系、サリチル酸等及びそれらの酸クロライド化物等の紫外線吸収剤が挙げられる。

【0016】又、光安定剤としては、例えば、2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジノール、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジノール等、それらのジカルボン酸ハーフエステル誘導体、それらの酸クロライド化物等のヒンダートアミン系光安定剤の誘導体が挙げられる。又、赤外線吸収剤としては、例えば、トリス(*t*-オクチル-ナフタロ)(カルボキシル-*p*-シアニン・酸化バナジウムコンプレックス、N-(*o*-カルボキシル-*p*-ジブチルアミノフェニル)-N,N',N'-トリス(*p*-ジブチルアミノフェニル)-*p*-フェニレンジアミン・6フッ化リン酸塩等の赤外線吸収剤の誘導体が挙げられる。

【0017】又、帯電防止剤としては、例えば、ポリエ

チレングリコールモノメチルエーテル、ポリ(エチレングリコール-*c o*-プロピレングリコール)モノメチルエーテル、ポリ(エチレングリコール-*c o*-プロピレングリコール)モノブチルエーテル、N、N-ジエチルアミノエタノール、N、N-ジエチルアミノプロパノール、N、N-ジエチルアミノエトキシ-ポリエチレングリコール等、それらのジカルボン酸ハーフエステル誘導体、それらの酸クロライド化物等、3-ジエチルアミノプロピオン酸、2、3-エポキシプロピル-ジメチルアミン、2、3-エポキシプロピル-トリメチルアンモニウムクロライド等の帯電防止剤の誘導体等が挙げられる。

【0018】上記の反応性基を有する機能剤と縮合又は付加反応する反応性基を有する重合体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)、ポリ(エチレン-*c o*-プロピレン-*c o*- $\alpha$ -オレフィン)等のポリオレフィン系重合体、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレングリコール-*c o*-プロピレングリコール)、(ポリエチレングリコール)-(ポリプロピレングリコール)ブロック共重合体、ポリテトラメチレングリコール鎖等のポリエーテル系重合体、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンセバケート等の脂肪族ポリエステル、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリネオペンチルテレフタレート等の芳香族ポリエステル等のポリエステル系重合体鎖、6-ナイロン系、6、6-ナイロン系等のポリアミド系重合体、ポリスチレン、スチレン共重合体、ポリビニルブチラール等のポリビニル系重合体、アクリル酸エステル(共)重合体、メタクリル酸エステル(共)重合体、アクリル-スチレン共重合体等の(メタ)アクリル系(共)重合体、ポリシリコン系重合体、ポリウレタン系重合体、ポリ尿素系重合体、エポキシ樹脂、メラミン系樹脂、セルロース系重合体、キトサン系重合体等から選ばれた単体重合体或いは上記の2種又はそれ以上の単量体からなる共重合体或いは上記の重合体からなるブロック共重合体が挙げられる。

【0019】前記機能剤と反応する重合体としては、平均分子量の範囲で示すと約3,000~200,000程度、好ましくは約5,000~100,000程度の重合体である。前記機能剤と重合体との反応によって生成した重合体結合機能剤が、比較的分子量の低い高分子ないし高分子の重合体であることから、通常の低分子量の機能剤に比べて、安全性及び衛生性に優れ、物品の加工処理工程、保存時或いは使用時において加熱しても揮散せず、ブルーミング現象も起こさず、被加工物品との相溶性に優れていることから、被加工物品に対して必要量の機能剤が添加でき、又、添加された物品の物性を阻害しないことが特長である。

【0020】前記機能剤と反応する重合体の反応性基としては、水酸基、カルボキシル基、酸ハロゲン化物基、

酸無水物基、低級アルキル(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>)エステル基、エポキシ基、アミノ基、クロルトリアジン基及びイソシアネート基等、公知の反応性基からなる群から、上記機能剤の有する反応性基と縮合又は付加反応する組み合わせで選ばれる。反応性基の組み合わせとしては、特に水酸基とカルボキシル基又はカルボキシクロリドとの組み合わせが好ましい。

【0021】上記の反応性基を有する重合体としては、例えば、ポリオレフィン系の反応性重合体としては、ポリ(エチレン-*c o*-ビニルアルコール)共重合体、ポリ(エチレン-*c o*-ビニルアルコール-*c o*-酢酸ビニル)共重合体、ポリ(エチレン-*c o*-アクリル酸)共重合体、ポリ(エチレン-*c o*-アクリル酸メチル)共重合体、ポリ(エチレン-*c o*-メタアクリル酸)共重合体、ポリ(エチレン-*c o*-メタアクリル酸メチル)共重合体、ポリ(エチレン-*c o*-ビニルアルコール-*c o*-メタアクリル酸)共重合体、ポリ(エチレン-*c o*-エチルアクリレート-*c o*-無水マレイン酸)共重合体、ポリ(エチレン-*c o*-ブチルアクリレート-*c o*-無水マレイン酸)共重合体、ポリエチレン-無水マレイン酸グラフト共重合体、ポリ(エチレン-*c o*-グリシジルメタアクリレート)共重合体、ポリエチレンモノアルコール、ポリエチレンモノカルボン酸等が挙げられる。

【0022】ビニルポリマー系、(メタ)アクリルポリマー系等では、重合体の製造時に反応性を有する単量体を共重合するか、重合後に後処理を行うことによって重合体の反応性基を導入できる。例えば、水酸基は、酢酸ビニル共重合体の鹸化、ポリビニルアルコールの部分ブチラール化物の残存水酸基、アリールアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等を共重合することにより導入できる。カルボキシル基は、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸類の共重合により導入できる。酸ハロゲン化物基、酸無水物基、低級アルキル(C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>)エステル基は、不飽和カルボン酸のそれぞれの誘導体を共重合することにより導入できる。エポキシ基、クロルヒドリン基はグリシジル(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -クロロ- $\beta$ -ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートを共重合することにより導入できる。アミノ基はN-ビニル酢酸アミドの共重合体を鹸化することにより導入できる。クロルトリアジン基はクロルトリアジンを反応させることによって導入できる。イソシアネート基はメタクリロイルオキシエチルイソシアネート、プロベニルフェニルイソシアネートを共重合させることで導入できる。

【0023】又、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリ尿素等の縮重合系或いは重付加系重合体については、合成に際して反応性基を有する単量体原料の量比を変え、一方をやや過剰に使用する方法、反応後に反

応性化合物を反応させる方法、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸モノクロライド、トリレンジイソシアネート等の如く反応速度の異なる多官能性化合物を使用して重合体に反応性基を導入する等、公知の方法で達成される。

【0024】上記したような反応を使用することから、重合体結合機能剤の機能剤部分と重合体部分とは、例えば、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合、エーテル結合等の共有結合で結合される。重合体結合機能剤の分子中に占める機能剤部分の含有率は幅広く使用可能であるが、該重合体結合機能剤が添加剤として使用される場合は機能剤部分が約5～95重量%であり、特に20～80重量%のものが、重合体の性質を有し、かつ少量の添加量で済むので好ましい。又、重合体結合機能剤そのものが、そのまま加工して使用される場合には機能剤部分の含有量は約0.05～5重量%であることが好ましい。

【0025】重合体の有する反応性基の数に応じて重合体に結合する機能剤の量を調整することができる。従って機能剤に対する重合体の反応性基の比率は用途に合わせて任意に選定される。例えば、合成樹脂、繊維材料、紙材料、不織布材料、電子写真現像剤、インクジェットインク等の用途では、それらの材料に含有させたい機能剤の量に合わせて、重合体の反応性基の比率を決めることにより適切な機能剤含有率の重合体結合機能剤が得られる。又、塗料、コーティング剤、捺染剤、印刷インキ又は接着剤等の用途においては、これらの材料の物性を更に向上させるために、重合体結合機能剤を架橋や硬化させたい場合があり、その場合には重合体の反応性基の数を機能剤の反応性基の数以上に保有させ、重合体結合機能剤中に反応性基が残存するようにしたものが好ましい。残存させる反応性基の量は通常の架橋形成性重合体の有する反応性基の含有率とほぼ同等でよく、例えば、カルボキシル基であれば、酸価を約1～50にし、水酸基であればヒドロキシル価を約1～50にする。又、機能剤の反応を例えば重合体の反応性基の50%～80%くらいに止めて、残存している反応性基に更に別の反応性基、例えば、(メタ)アクリル酸クロライドや無水マレイン酸等を反応させてエネルギー線硬化性にすることができる。又、有機溶媒と水との混合溶剤に溶解性ないし水溶性にするために、カルボキシル基を残存させるか或いは導入する場合には、酸価を約10～200にすることができる。

【0026】重合体結合機能剤の製造条件、すなわち、反応性基を有する少なくとも1種の機能剤と、それと反応する反応性基を有する重合体との反応は、通常の縮合反応又は付加反応の反応条件と同様でよい。エチレンービニルアルコール共重合体とカルボキシル基を有する機能剤とのエステル化反応を例に挙げて説明する。反応溶媒としては通常縮合反応に使用される溶媒が使用され

る。例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系化合物やモノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、1-クロロナフタレン等の塩素化炭化水素類を挙げることができ、これらの有機溶媒は二種以上を混合して使用することもできる。

【0027】縮合反応に使用される触媒としては、濃硫酸、o-トルエンスルホン酸、m-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、4-エチルベンゼンスルホン酸、4-ジメチルアミノピリジン等が挙げられる。触媒の使用量は原料100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。反応温度は、通常80℃～反応溶媒の沸点の範囲であり、水等の反応副生成物を系外への排出するためには100℃以上或いは溶媒の沸点温度で反応を進めるのが好ましい。反応時間は、反応温度により一概に決められないが、通常2～10時間、好ましくは4～6時間である。反応終了後、必要な精製を行う。特に未反応の機能剤は除去することが望ましい。

【0028】本発明の重合体結合機能剤は、合成樹脂、繊維材料、紙材料、不織布材料、塗料、コーティング剤、捺染剤、印刷インキ、電子写真現像剤、インクジェットインク、接着剤又は化粧品等に添加され、従来公知のそれぞれの処理方法、例えば成型、紡糸、製紙、成膜、塗布、捺染、印刷、電子写真記録、インクジェットプリンティング或いは接着されることによって、耐酸化性、光安定性、紫外線吸収機能、赤外線吸収機能或いは帯電防止性等、物品の機能を改良しようとするものである。それによって、プラスチックの成形加工時の熱的劣化、長期保存や長期使用における酸化劣化、或いは太陽光線特に紫外線等の作用による光暴露による脆化等による弾性低下、引張り強度の低下、クラックの発生等の樹脂物性の低下、電気的性質の劣化、着色等、顔料、染料等の色素の変色、退色等の問題点を解決し、更に通常の低分子の機能剤の有する欠陥である蒸発、揮発や昇華等による機能剤の揮散による機能の低下や相溶性の限界による添加量の制限、表面へのブルーミング現象による有効添加量の減少や他の物品への汚染や印刷性の阻害等を解決する物品の機能を改良する加工方法及びそれによって機能の改良された物品が得られ、又、化粧品の場合にはそれを用いて化粧することで人の皮膚が保護される。

【0029】上記した合成樹脂としては従来公知の成型物、シート、フィルム等に使用される熱可塑性成形材料が挙げられる。例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸エステル系、ポリスチレン系樹脂、スチレンーアクリロニトリル系樹脂、アクリロニトリルーブタジエンースチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、エチレンー酢酸ビニル系共重合体、エチレンービニルアル

コール系樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT）、液晶ポリエステル樹脂（LCP）、ポリアセタール樹脂（POM）、ポリアミド樹脂（PA）、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂及びポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS）からなる群より選ばれた樹脂又は2種以上の樹脂のポリマーブレンド或いはポリマーアロイである。又、前記したナチュラル樹脂にガラス繊維、炭素繊維、半炭化繊維、セルロース系繊維、ガラスビーズ等のフィラーや難燃剤等を含有させた熱可塑性成形材料も使用される。例えば、PET、PBT、LCP、POM、PA、PPS等のエンジニアリングプラスチックのガラス繊維入り複合材料或いは難燃剤、発泡剤、抗菌剤、架橋剤等の各種添加剤を添加したものである。又、必要に応じて従来使用されている樹脂用の添加剤、例えば、ポリオレフィン系樹脂微粉末、ポリオレフィン系ワックス、エチレンビスアミド系ワックス、金属石鹸等を単独で或いは併用して使用することができる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等であり、ナチュラル樹脂のほかガラス繊維、炭素繊維、半炭化繊維、セルロース系繊維、ガラスビーズ等のフィラーや難燃剤等を含有させた熱硬化性成形材料が挙げられる。

【0030】本発明の重合体結合機能剤は、上記の合成樹脂に対して任意の添加量で添加することが可能であるが、機能剤成分の含有量として上記樹脂100部に対して約0.05～20重量部、好ましくは約0.1部～10重量部の割合で添加するのがよい。又、重合体結合機能剤として機能剤部分の有する機能と使用する目的とに応じて、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やトリアジン系紫外線吸収剤のような同種機能剤の組み合わせ、或いは紫外線吸収剤と光安定剤、酸化防止剤と光安定剤のような異種機能剤の組み合わせを含め二種以上併用し、相乗効果を得ることができる。

【0031】本発明の重合体結合機能剤は、合成樹脂用としては、単独或いは上記の樹脂を加えてミキシングロール、バンバリーミキサー或いはニーダー等で混練され、シート状のマスターバッチに裁断されるか、ペレタイザーでマスターバッチのペレットとされ、使用される上記の樹脂と共に常法に従いヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、タンブラー等にて混合し、ミキシングロール、射出成型機、押出し成型機、インフレーション成型機等で成型される。

【0032】繊維材料としては公知の繊維材料が挙げられる。例えば、ポリエチレンテレフタレート繊維、ポリアミド繊維、ポリプロピレン系繊維、アクリロニトリル系繊維、ポリウレタン繊維、ポリエチレン系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリ塩化ビニリデン系繊維等である。加工方法もそれぞれ従来公知の紡糸方法に準じて行われる。重合体結合機能剤の添加量としては、機能剤成

分として上記樹脂100重量部に対して約0.1～5重量部の割合で添加するのが好ましい。

【0033】紙材料、不織布材料、塗料、コーティング剤、捺染剤、印刷インキ又は接着剤においても従来公知の方法に準じてなされる。加工方法としては従来公知のそれぞれの処理方法、例えば、製紙、成膜、塗布、捺染、印刷することとなされる。塗料としては従来公知のアクリルメラミン系、アルキッドメラミン系、ポリエステルメラミン系、アクリルイソシアネート系、二液ポリウレタン系等の油性溶剤型、アクリルメラミン系、アルキッドメラミン系等の水性溶液型、アクリル樹脂エマルジョン系、フッ素樹脂エマルジョン系等の水性ディスパージョン型、アクリルイソシアネート系、ポリエステルイソシアネート系、ポリエステルエポキシ系等の粉体塗料等、ウレタンアクリレート系、エポキシアクリレート系、ポリエステルアクリレート系等の紫外線硬化、電子線硬化塗料等が挙げられる。用途では、金属板用、特に自動車用、コイルコーティング用、建材用、木工用等である。コーティング剤や接着剤も同様な乾式及び湿式のタイプが挙げられる。

【0034】捺染剤としては従来公知のアクリル樹脂エマルジョン系、アクリルスチレン樹脂エマルジョン系、合成ゴム系のタイプが挙げられる。印刷インキとしては、従来公知の輪転、枚葉等のオフセットインキ、ブラスタックフィルム・シート用、アルミ箔用、建材・化粧板用等のグラビアインキ、金属板用インキ等のインキが挙げられる。電子写真現像剤及びインクジェットインクとしては、従来公知のフルカラー、モノカラー、モノクロの乾式現像剤、湿式現像剤、水性、油性、ソリッドタイプのインクジェットインクが挙げられる。特に広告、看板用、外装塗装用等のフルカラー画像の用途に使用される現像剤やインクが挙げられる。

【0035】上記のそれぞれの材料への重合体結合機能剤の添加量は使用される用途、目的によって変わるが、ひとつの基準として樹脂固形分100重量部に対する機能剤成分としての添加量として約0.1～10重量部の割合で添加するのが好ましい。又、重合体結合機能剤として前記したと同様に目的に応じて同種機能或いは異種機能を含め二種以上併用し、相乗効果を得ることができる。

【0036】一般的に、製品がフィルムのような薄膜や糸のように細い場合や、材料が劣化し易いものだったり、使用される状況が屋外の塗料のように厳しい環境に曝され、且つ長期にわたる耐久性を期待される時等では、添加量としては多い方の比率で使うことが望ましい。

【0037】湿式の加工方法としては、加熱攪拌反応槽、混合攪拌反応槽、ディゾルバー混合等が挙げられ、湿式分散による加工方法としてはミキシングロールミル、ニーダー、ボールミル、アトライター、サンドミ

ル、横形媒体分散機、縦形媒体分散機、連続横形媒体分散機、連続縦形媒体分散機等が使用される。乾式の溶解、分散加工方法は上記合成樹脂で挙げた方法及び加工機械が使用できる。

【0038】合成樹脂の着色、塗料、捺染剤、印刷インキ、電子写真現像剤或いはインクジェットインク等の物品を着色する場合に使用される色素としては、通常使用されている有機顔料、無機顔料及び体質顔料、及び染料が使用される。具体的には、例えば、溶性アゾ系顔料、不溶性アゾ系顔料、ポリアゾ系顔料、アゾメチンアゾ系顔料、アントラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリノン-ペリレン系顔料、アゾメチン系顔料、イソインドリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ピロロピロール系顔料、蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック顔料、酸化チタン系顔料、黄色酸化鉄、弁柄、酸化クロム、群青、複合酸化物顔料、硫化亜鉛等の無機顔料、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、硫酸バリウム等の体質顔料、更に分散染料、油性染料が挙げられ、特に限定されるものではない。

【0039】色素の変色、褪色等に対する耐久性を改良するために上記重合体結合機能剤を併用する方法としては、合成樹脂用着色組成物、塗料、捺染剤、印刷インキ、電子写真現像剤或いはインクジェットインク等の着色組成物の調製時に添加する方法や予め色素の製造工程中で色素に混合処理や被覆処理をし、色素の加工品として準備する方法等で行われる。目的によっては複数の重合体結合機能剤を併用、処理すること、被覆処理の場合に微小重合体ビーズ状に加工したり、架橋処理等により固定化することもある。

【0040】本発明の重合体結合機能剤のうち、重合体結合紫外線吸収剤は薬用化粧品の日焼け止め製品に使用される。安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-ジメチルアミノ安息香酸等の安息香酸系、ケイヒ酸、p-メトキシケイヒ酸等のケイヒ酸系、サリチル酸等及びそれらの酸クロライド化物等の紫外線吸収剤の材料を前記した反応性重合体に縮合反応させて得られた重合体結合紫外線吸収剤が使用される。皮膚に対する安全性が高く、皮膚に有害なUV-A(320~400nm)及びUV-B(290~320nm)を効果的に吸収してくれる性能を有し、クリーム、乳液、油、ローション等の基剤に均一に配合でき、汗や水浴で流れ落ちにくく、更に安定性\*

\*の良いたことが求められる。配合量としては、皮膚の曝される状況、使用目的や使用する材料等により一概に決められるものでないが、紫外線吸収剤の材料換算で約1~20重量%で使用される。

【0041】

【実施例】次に合成例及び実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。尚、文中部又は%とあるのは重量基準である。

合成例1(重合体結合酸化防止剤-1の合成)

温度計、攪拌装置、水分定量受器を備えた還流冷却器を備えた反応容器にエチレン-ビニルアルコール共重合体(重量比:83.2:16.8、水酸基当量:266.1)40.0部、キシレン200部、3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸46.0部を仕込み、加熱溶解させた。触媒としてp-トルエンスルホン酸を0.3部添加して、140℃で加熱反応させた。反応中に生成した水分は水分定量受器にて系外に除いた。赤外吸収スペクトルでエステル化反応の進行を確認しつつ反応を進めた。反応完了後、冷却し、イソプロピルアルコール中に注入して反応生成物を析出させ、濾過した。イソプロピルアルコールで洗浄し、乾燥させ、「重合体結合酸化防止剤-1」を71.8部得た。生成物は赤外吸収スペクトル及びNMRで確認した。GPC法による数平均分子量は約5万5千、重量平均分子量は約29万を示した。

【0042】上記で得た重合体結合酸化防止剤-1の熱安定性試験を熱分析により行い、公知の酸化防止剤である2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT、以下「公知の酸化防止剤-1」と称する)及びペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](以下「公知の酸化防止剤-2」と称する)と比較した。分解開始温度は示差熱分析(DTA)で、又、重量減少は熱重量測定で測定した。熱分析の測定条件は空気気流下、昇温速度10℃/分である。又、それぞれの酸化防止剤残基の含有量を2,6-ジ-tert-ブチルフェノール(以下「BP」と称する)換算の含有率で示した。熱安定性試験結果は表1に示した。

【0043】表1 熱安定性試験結果

	重合体結合酸化防止剤-1	公知の酸化防止剤-1	公知の酸化防止剤-2
BP換算含有率	38%	94%	70%
分解開始温度	317℃	193℃	312℃
重量減少率			
100℃	1.1%	1.1%	0.2%
200℃	2.4%	86.1%	0.4%
300℃	5.6%	89.6%	2.6%

【0044】重合体結合酸化防止剤-1は分解開始温度が317℃であり、又、重量減少もわずか見られるが重合体成分に起因していると思われ、公知の酸化防止剤-2と同様にほぼ300℃まで使用可能である。公知の酸化防止剤-1は193℃で急激に昇華による大幅な重量減があり、使用条件には制限がある。

【0045】合成例2～4（重合体結合酸化防止剤-2～4の合成）

\*

合成例	エチレン-ビニルアルコール系共重合体		重合体結合酸化防止剤		
	材料名	使用量(部)	番号	BP換算含有率	平均分子量
2	エチレン-ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体(重量比;82.1:14.7:3.1、水酸基当量:299.6)	45.0	-2	36%	数平均5万 重量平均27万
3	エチレン-ビニルアルコール共重合体(重量比;79.9:20.1、水酸基当量:218.9)	32.9	-3	42%	数平均6万 重量平均33万
4	エチレン-ビニルアルコール共重合体(重量比;92.3:7.7、水酸基当量:573.0)	86.1	-4	24%	数平均4万 重量平均22万

【0047】合成例5～6（重合体結合酸化防止剤-2～4の合成）

合成例1と同様にして3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸の代わりに、表3のカルボキシル基を有する酸化防止剤を使用し※

\*合成例1においてエチレン-ビニルアルコール共重合体の代わりに表2のエチレン-ビニルアルコール系共重合体を使用し、合成例1と同様にして重合体結合酸化防止剤-2～4を合成した。重合体結合酸化防止剤中の酸化防止剤残基の含有量はBP換算の含有率で示した。

【0046】表2 エチレン-ビニルアルコール系共重合体及び重合体結合酸化防止剤

※重合体結合酸化防止剤-2～4を合成した。又、酸化防止剤の含有量をBP換算の含有率で示した。

【0048】表3 カルボキシル基を有する酸化防止剤及び重合体結合酸化防止剤

合成例	カルボキシル基を有する酸化防止剤		重合体結合酸化防止剤	
	材料名	使用量(部)	番号	BP換算含有率
5	3-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸	39.0	-5	41%
6	3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸	41.3	-6	40%

【0049】合成例7（重合体結合紫外線吸収剤-1の合成）

予め3-[3'-(2''H-ベンゾトリアゾール-2''-イル)-4'-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸を常法に従い塩素系溶媒中で塩化チオニルと反応させて酸クロライドにした。次いで、温度計、攪拌装置、水分乾燥剤を有する還流冷却器を備えた反応容器に合成例2で使用したエチレン-ビニルアルコール共重合体40.0部、トルエン500部、上記で得た3-[3'-(2''H-ベンゾトリアゾール-2''-イル)-4'-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸クロライドを59.0部を仕込み、加熱溶解させ、5時間半加熱還流させた。放冷後、水200部を加え、炭酸ナトリウムで中和し、イソプロピルアルコール中に注入して反応生成物を析出させ、濾過した。水及びイソプロピルアルコール

で十分に洗浄し、乾燥させ、「重合体結合紫外線吸収剤-1」82.3部を得た。

【0050】生成物は赤外吸収スペクトル及びNMRで確認した。GPC法による数平均分子量は約3万7千、重量平均分子量は約15万を示した。得られた重合体結合紫外線吸収剤-1の紫外線吸収剤残基の含有量は2-(2''-ベンゾトリアゾール-2''-イル)-フェノール(以下「BTA」と称する)換算の含有率で示すと34%である。又、ジクロロメタンに100mg/lの濃度の溶液及びその希釈した溶液の紫外可視吸収スペクトルを石英セルを使用して測定した。304nm及び344nmに大きな吸収を示した。

【0051】合成例8（重合体結合紫外線吸収剤-2の合成）

予め2-{4''-[ (2'''-クロルカルボニル-プロ



ビオニルオキシ) - 3' - (2'-ヒドロキシプロピルオキシ) - 2' - ヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ビス (2', 4' - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン28, 6部を溶解したキシレン溶液78, 6部を調製した。温度計、攪拌機、還流管を備えた反応容器に合成例2で使用したエチレン-ビニルアルコール共重合体40, 0部をキシレン500部に加え、溶解させた。そこへ合成例7で使用した3 - [3' - (2" H-ベンゾトリアゾール-2" - イル) - 4' - ヒドロキシフェニル] プロピオン酸クロライド44, 4部を仕込み、加熱溶解させ、120℃にて2時間加熱攪拌した。次いで、上記で準備したアジン系紫外線吸収剤のカルボン酸クロライドのキシレン溶液を添加し、130℃で2時間反応を行った。放冷後、イソプロピルアルコール200部及び水200部を加え、炭酸ナトリウムで中和し、イソプロピルアルコール中に注入して反応生成物を析出させ、濾過した。水及びイソプロピルアルコールで十分に洗浄し、乾燥させ、「重合体結合紫外線吸収剤-2」を93, 9部を得た。

【0052】生成物は赤外吸収スペクトル及びNMRで確認した。得られた重合体結合紫外線吸収剤-2の紫外線吸収剤残基の含有量はBTA換算で22%、2 - (2' - ヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ビス (フェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン (以下「TAZ」と称する) 換算で12%であり、両者合計の換算含有率は34%である。重合体結合紫外線吸収剤-2を合成例7と同様にジクロロメタンに溶解し、紫外可視吸収スペクトルを測定した。299nm及び342nmに大きな吸収を示した。

【0053】合成例9 (重合体結合紫外線吸収剤-3の合成)

合成例8において、3 - [3' - (2" H-ベンゾトリアゾール-2" - イル) - 4' - ヒドロキシフェニル] プロピオン酸クロライドの仕込み量を26, 9部にすると合成例8と同様に同様に反応させた。得られた重合体結合紫外線吸収剤-3の紫外線吸収剤残基の含有量はBTA換算で17%、TAZ換算で13%であり、両者合計の換算含有率は30%である。紫外可視吸収スペクトルは同様に299nm及び342nmに大きき\*

\*な吸収を示した。残存水酸基によるヒドロキシル価は約26である。

【0054】合成例10 (重合体結合光安定剤-1の合成)

温度計、攪拌機、還流管を備えた反応容器にエチレン-アクリル酸共重合体 (重量比: 74, 5:25, 5, カルボキシル基当量: 282, 6) 70, 0部をモノクロルベンゼン500部に溶解し、常法に従って塩化チオニルを用いて酸クロライド化し、続いて4-ヒドロキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-ビペリジン46, 7部を仕込み、5時間加熱還流し、反応させた。放冷後、水200部を加え、炭酸ナトリウムで中和し、イソプロピルアルコール中に注入して反応生成物を析出させ、濾過した。水及びイソプロピルアルコールで十分に洗浄し、乾燥させ、「重合体結合光安定剤-1」を98, 7部得た。生成物は赤外吸収スペクトル及びNMRで確認した。得られた重合体結合光安定剤-1の光安定剤残基の含有量は2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン (以下「TMP」と称する) 換算の含有率で示すと31%である。

【0055】合成例11 (重合体結合光安定剤-2の合成)

合成例8において、4-ヒドロキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-ビペリジンの仕込み量を33, 9部にすると合成例8と同様に同様に反応させ、「重合体結合光安定剤-2」を91, 9部得た。得られた重合体結合光安定剤-4の光安定剤残基の含有量はTMP換算で27%であり、残存カルボキシル基による酸価は約34である。

【0056】合成例12~13 (重合体結合光安定剤-3~4の合成)

合成例10と同様にして4-ヒドロキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-ビペリジンの代わりに表4の水酸基を有する光安定剤を使用して重合体結合光安定剤-2及び-3を合成した。又、光安定剤残基の含有量をTMP換算の含有率で示した。

【0057】表4 水酸基を有する光安定剤及び重合体結合光安定剤

合成例	水酸基を有する光安定剤		重合体結合光安定剤	
	材料名	使用量 (部)	番号	TMP換算含有率
12	4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ビペリジン	42.9	-3	32%
13	1-オクチルオキシ-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ビペリジン	77.8	-4	25%

【0058】合成例14 (重合体結合帯電防止剤-1の合成)

温度計、攪拌機、還流管を備えた反応容器にエチレン-アクリル酸共重合体 (重量比: 90, 0:10, 0, カ

ルボキシ基当量：720.5) 72.0部をモノクロルベンゼン250部に溶解し、常法に従って塩化チオニルを用いて酸クロライド化し、続いてエチレングリコール-プロピレングリコール共重合体モノブチルエーテル(重量比：50：50、数平均分子量：約970) 92.2部及びメチルイソブチルケトン250部を仕込み、加熱還流させた。赤外吸収スペクトルでエステル化反応の進行を確認しつつ5時間反応を進めた。反応完了後、冷却し、水200部を加え、炭酸ナトリウムで中和し、プロピルアルコール中に析出させ、濾過した。水及びイソプロピルアルコールで十分に洗浄し、乾燥させ、

「重合体結合帯電防止剤-1」151部を得た。生成物は赤外吸収スペクトル及びNMRで確認した。エチレングリコール-プロピレングリコール共重合体鎖(以下「PEP」と称する)の含有率は55%である。

【0059】合成例15(重合体結合帯電防止剤-2の合成)

合成例14と同様にして、エチレン-アクリル酸共重合体(重量比：74.5：25.5、カルボキシ基当量：282.6) 70.0部を塩化チオニルを用いて酸クロライド化し、続いてジエチルアミノエタノール46.7部を仕込み、反応させた。反応後、中和、濾過、洗浄、乾燥し、「重合体結合帯電防止剤-2」98.7部を得た。生成物は赤外吸収スペクトル及びNMRで確認した。ジエチルアミノエチル基(以下「DEA」と称する)の含有率は22%である。

【0060】実施例1(重合体結合機能剤のペレットの製造例)

合成例1で得られた重合体結合酸化防止剤-1をミキシングロール(ロール表面温度：50℃)で混練し、シートとして引き出し、ベレタイザーで約3×3×2mmの、酸化防止剤残基をBP換算で36%含有する重合体結合酸化防止剤のペレットとした。同様にして、合成例2～15で得られた重合体結合酸化防止剤-2～6、重合体結合紫外線吸収剤-1～3、重合体結合光安定剤-1～4及び重合体結合帯電防止剤-1～2をペレット又はシートとした。

【0061】実施例2(重合体結合酸化防止剤を含むマスターバッチの製造例)

低密度ポリエチレン(比重0.918、MFR：12) 44.4部を合成例1で得られた重合体結合酸化防止剤55.6部をミキシングロール(ロール表面温度：120℃)で混練し、シートとして引き出し、ベレタイザーで約3×3×2mmの重合体結合酸化防止剤を含むマスターバッチを得た。このマスターバッチは酸化防止剤残基をBP換算で20%含有する。同様にして、合成例2～15で得られた重合体結合酸化防止剤-2～6、重合体結合紫外線吸収剤-1～3、重合体結合光安定剤-1～4及び重合体結合帯電防止剤-1、-2をポリエチレンと混練し、シートとして引き出し、裁断する

か、ベレタイザーで加工して、それぞれ機能剤の換算含有率が20%のマスターバッチとした。

【0062】実施例3(重合体結合酸化防止剤を含むマスターバッチの製造例)

低密度ポリエチレン(比重0.918、MFR：12) 86.1部と重合体結合酸化防止剤13.9部を高速混合機(ヘンシェルミキサー)で充分混合の後、2軸押し出し機を用い、130～150℃で混練、造粒し、約3×3mmの大きさの円柱状の重合体結合酸化防止剤を含むマスターバッチを得た。このマスターバッチは酸化防止剤残基をBP換算で5%含有する。同様にして、合成例2～15で得られた重合体結合酸化防止剤-2～6、重合体結合紫外線吸収剤-1～3、重合体結合光安定剤-1～4及び重合体結合帯電防止剤-1、-2をポリエチレンと混練、造粒し、それぞれ機能剤の換算含有率が5%のマスターバッチとした。同様にして、上記のポリエチレンに代えてポリプロピレン、ポリカーボネート、ABS、ポリスチレン、ポリブチレンテレフタレート樹脂にそれぞれ添加、混練、造粒し、それぞれ機能剤の換算含有率が5%のマスターバッチとした。

【0063】実施例4

低密度ポリエチレン(比重0.918、MFR：12)に実施例2で得た重合体結合酸化防止剤-1のポリエチレンマスターバッチ(BP換算で20%含有)を0.25%及び1.0%(BP換算で0.05%及び0.2%)ミキシングロール(ロール表面温度：120℃)で添加、混練し、シートに成型した。又、比較のために、同様にして公知の酸化防止剤-1及び-2も低密度ポリエチレンにBP換算での含有率が0.05%及び0.2%になるように添加、混練し、シートに成型した。得られた重合体結合酸化防止剤-1を含む低密度ポリエチレンシートの酸化防止能力の指標となる耐熱安定性を見るために示差熱分析(DTA)で酸化開始温度の測定した。公知の酸化防止剤-1、-2を含むシートも同様に測定した。測定結果を表5の第1欄に示した。DTAは昇温速度10℃/分、空気気流下の条件で測定した。DTAによる酸化開始温度では、それぞれ未添加に比べて向上が認められた。又、同様にして重合体結合酸化防止剤-2～6を含むマスターバッチを使用して作成したシートについてもそれぞれ未添加に比べて向上が認められた。

【0064】実施例5

実施例4と同様にして2%(BP換算含有率：0.4%)添加して重合体結合酸化防止剤-1を含む低密度ポリエチレンシートを調製し、得られたフィルムを50℃でギアオープンで加熱し、酸化防止剤成分の熱安定性を赤外分光法による特性吸収の変化率により、同様に処理した公知の酸化防止剤-1及び-2を含むシートと比較し、表5の第2欄に示した。赤外分光法による加熱時におけるの経時残存量の比較では重合体結合酸化防止剤-



1は変化が認められず含有量が変らなかったのに対し、公知の酸化防止剤-1では昇華して残存せず、又、公知の酸化防止剤-2も5日後には約2割減少していることを示した。又、同様にして重合体結合酸化防止剤-2~-6を含むマスターバッチを使用して作成したシートについてもそれぞれ変化が認められず、揮散等による含有量の減少が見られなかった。

#### 【0065】実施例6

低密度ポリエチレン94.7部にカーボンブラック顔料のマスターバッチ（顔料含有率：30%）3.3部及び実施例2の重合体結合酸化防止剤-1のポリエチレンマスターバッチ（BP換算：20%）を2部（BP換算：0.4部）混合し、ミキシングロール（ロール表面温度：120℃）で2分間混練し、熱プレス（160℃、100kg/cm<sup>2</sup>、1分）で成型し、約0.15mmの黒色フィルムを得た。同様にして公知の酸化防止剤-1及び-2を使用し、それぞれ低密度ポリエチレンにBP換算で0.4%になるように添加、混練、成型し、約\*

\*0.15mmの黒色フィルムを得た。

【0066】得られたフィルムを60℃でキアオープンで加熱し、酸化防止剤のポリエチレンシート表面へのブルーミング現象を表面の曇りの状況から調べ、上記の公知の酸化防止剤-1、-2を含むシートと比較し、表5の第3欄に表示した。ブルーミング試験を行った結果は重合体結合酸化防止剤-1使用したポリエチレンシートは表面へのブルーミング現象を全く示さなかった。公知の酸化防止剤-2を使用したポリエチレンシートは表面に酸化防止剤のブルーミングを大きく起こした。又、公知の酸化防止剤-1のシートは表面は変わらなかったが、これは酸化防止剤が60℃で昇華し、シートに残存していないためである。又、同様にして重合体結合酸化防止剤-2~-6を含むマスターバッチを用いて作成したシートも表面へのブルーミング現象を全く示さなかった。

【0067】表5 ポリエチレンシートの熱安定性試験結果

	重合体結合酸化防止剤-1	公知の酸化防止剤-1	公知の酸化防止剤-2
熱分解温度の向上 (DTA 酸化開始温度)			
無添加	220℃	220℃	220℃
BP換算添加量			
0.05%添加	226℃	221℃	239℃
0.2%添加	233℃	225℃	256℃
加熱時の経時残存性 (赤外分光法の相対比較)			
加熱処理前	100	100	100
50℃、1日	100	0	99
50℃、5日	100	0	81
表面へのブルーミング性		(昇華してしま	
60℃、1日	ブルーム無し	い、ブルーム無	ブルーム大
60℃、5日	ブルーム無し	し)	ブルーム大

#### 【0068】実施例7

LLD（リニア低密度）ポリエチレン（比重：0.920、MFR：2.1）に実施例2で得られた重合体結合紫外線吸収剤-1を含むポリエチレンマスターバッチを0.5%（樹脂中のBTA換算の含有率で0.1%）に、又、重合体結合紫外線吸収剤-2を含むポリエチレンマスターバッチを0.5%（樹脂中のTAZ及びBTA換算の合計含有率で0.1%）になるように混合機でブレンドし、30m/mのインフレーション押出し機でそれぞれ厚み50μのフィルムを得た。又、比較のために、2-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシーフェニル)-2H-5-クロロベンゾトリアゾール（BTA換算の含有率：67%、以下「公知の紫外線吸収剤-1」と称する）0.15%（樹脂中のBTA換算含有率：0.1%）及びビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート（TMP換算の含有率：59%、以下「公知の光安定剤-1」と

称する）0.15%（樹脂中TMP換算含有率：0.09%）を併用して低密度ポリエチレンに添加し、混練し、インフレーション押出し機で厚み50μのフィルムを得た。

【0069】得られた重合体結合紫外線吸収剤を含むポリエチレンフィルムの紫外線劣化防止能を見るために耐候性促進試験機（サンシャイン型ウエザオメーター、63℃、スプレイサイクル：12分/時）で耐候試験を行い、フィルムの紫外線劣化の程度をフィルムの伸び率の変化（引張速度：200mm/分）で判定し、公知の紫外線吸収剤-1と公知の光安定剤-1との併用のフィルムと比較した。測定結果を表6に示した。未添加が特に破断点強度が経時的に大きな劣化が見られたのに対し、紫外線吸収剤成分を添加したものはいずれも変化は少なく、効果が認められた。特に重合体結合紫外線吸収剤を含むフィルムは破断点強度の残率の減少がほぼ10%と著しく少なく紫外線劣化防止の効果の長期間の持続性に

優れていることを示している。公知の紫外線吸収剤に更に光安定剤を加えたフィルムは破断点強度で20%強低下し、重合体結合紫外線吸収剤に劣る結果を示した。これは添加した公知の機能剤が低分子量であることから実施例8の結果と合わせ、ブルーミングないし揮散し、有効成分の含有量が減少したためと考えられる。上記にお\*

\*いて、重合体結合紫外線吸収剤に重合体結合光安定剤、重合体結合酸化防止剤を併用することで更にフィルムの物性の向上が見られる。

【0070】表6 ポリエチレンシートの耐候性促進試験結果(引張り試験で比較)

	照射時間 (hr)	破断点強度		伸び率	
		kg/mm <sup>2</sup>	残率%	伸び%	残率%
原料ポリエチレン (LLDPE) 単独	0	3.61	100	680	100
	400	2.06	57	650	96
	600	1.81	50	630	93
重合体結合紫外線吸収剤-1含有ポリエチレン	0	3.23	100	660	100
	400	2.99	93	630	95
	600	2.91	90	680	103
重合体結合紫外線吸収剤-2含有ポリエチレン	0	3.52	100	680	100
	400	3.23	92	690	101
	600	3.14	89	690	101
公知の紫外線吸収剤-1、光安定剤-1含有ポリエチレン	0	3.47	100	700	100
	400	3.06	88	640	91
	600	2.74	78	650	93

#### 【0071】実施例8

低密度ポリエチレン(比重0.918、MFR:12)にカーボンブラック顔料のマスターバッチ(顔料含有率:30%)3.3%及び実施例2の重合体結合紫外線吸収剤-1のポリエチレンマスターバッチをBTA換算の含有率で0.68%になるように、又、別に、重合体結合紫外線吸収剤-2を含むポリエチレンマスターバッチをTAZ及びBTA換算の合計含有率で0.68%になるように混合し、ミキシングロール(ロール表面温度:120℃)で2分間混練し、熱プレス(160℃、100kg/cm<sup>2</sup>、1分)で成型し、重合体結合紫外線吸収剤-1又は-2を含む2種類の約0.15mmの黒色フィルムを得た。又、同様にして公知の紫外線吸収剤-1をBTP換算の含有率で0.68%になるように※

※添加し、混練、成型して約0.15mmの黒色フィルムを得た。

【0072】得られたフィルムを60℃のキアオープンで加熱し、紫外線吸収剤のポリエチレンシート表面へのブルーミング現象を表面の曇りの状況から調べた。上記の公知の紫外線吸収剤-1を含むフィルムと比較し、表7に表示した。ブルーミング試験を行った結果は重合体結合紫外線吸収剤を使用したポリエチレンシートは共に表面へのブルーミング現象を全く示さなかった。公知の紫外線吸収剤-1を使用したフィルムは表面に紫外線吸収剤のブルーミングを大きく起こした。

【0073】表7 ポリエチレンシート表面へのブルーミング性試験結果

	重合体結合紫外線吸収剤-1含有ポリエチレン	重合体結合紫外線吸収剤-1含有ポリエチレン	公知の紫外線吸収剤-1含有ポリエチレン
60℃、1日	ブルーム無し	ブルーム無し	ブルーム大
60℃、5日	ブルーム無し	ブルーム無し	ブルーム大

#### 【0074】実施例9

自動車用複合材料着色用マスターバッチを以下のようにして調製した。プロピレンブロック共重合体95部、LLDポリエチレン5部、タルク10部、酸化チタン20部、群青20部、酸化鉄4部、黄色酸化鉄3部、カーボンブラック8部、ポリエチレンワックス20部、ステアリン酸カルシウム5部、ステアリン酸マグネシウム5部、重合体結合帯電防止剤-1を2.2部、重合体結合酸化防止剤-1の20%ポリエチレンマスターバッチを

1.0部高速混合機で均一に混合し、押出し成型機で180℃で押し出し、ベレット状の着色用マスターバッチを得た。

【0075】次いで、自動車用成型部品用複合材料(樹脂成分はポリプロピレン/エチレン・プロピレンゴム/アイソタクチックポリプロピレンよりなり、タルクを20%含有する)100部、上記で得た顔料マスターバッチを3部、重合体結合酸化防止剤-1の20%ポリエチレンマスターバッチを2.2部、重合体結合光安定剤-

1の20%ポリエチレンマスターバッチを3.4部、カルシウムステアレート0.1部をタンブラーで混合し、射出成型機により成型温度220℃、背圧15kg/cm<sup>2</sup>で成型した。得られたテストピースは引張り、曲げ、アイゾット衝撃強度、引張り伸度、曲げ弾性率等の物性試験で充分優れた結果を示し、着色剤も均一に着色されており、耐候性促進試験でのクラック発生、耐熱性試験での熱劣化時間等の耐久性試験においても充分満足するものであった。上記で使用した重合体結合帯電防止剤-1、重合体結合酸化防止剤-1及び重合体結合光安定剤-1に代えて重合体結合帯電防止剤-2、重合体結合酸化防止剤-2〜6、重合体結合光安定剤-2〜4を使用し、同様に成型物の物性の向上が見られる。

#### 【0076】実施例10

カルボキシル基含有熱硬化性アクリル樹脂（ワニスでの酸価：10、固形分：50%、溶媒：ソルベッソ100/n-ブタノール（85：15）混合溶媒）140部、メトキシメチルメラメン樹脂（固形分：60%、溶媒：メタノール/イソプロパノール/イソブタノール：50：35：15）50部、ソルベッソ100/n-ブタノール（85：15）混合溶媒40部、重合体結合紫外線吸収剤-3を6.5部、重合体結合光安定剤-2を2.0部を混合、溶解し、鋼板用表面塗装樹脂溶液を調製した。防錆処理及びアンダーコートをした鋼板に塗布し、乾燥後、硬化を140℃、30分の条件で行なった。サンシャイン型ウエザオメーターで塗膜の耐候性試験を行なった。長期間高い光沢保持率を示し、優れた効果を示した。

#### 【0077】実施例11

プラスチック用の熱可塑性アクリル樹脂（固形分：40%、トルエン/n-ブタノール：97/3）100部、銅フタロシアニンブルー顔料5部、重合体結合紫外線吸収剤-2を4.0部、重合体結合光安定剤-4を2.9部、トルエン20.0部、キシレン10.0部、n-ブタノール6.0部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート2.1部を混合、溶解し、アクリルラッカーエナメルを調製した。これをポリカーボネート板に塗布し、室温で30分間風乾後120℃にて30分間加熱乾燥した。美しい青色のポリカーボネート塗板が得られた。又、サンシャインウエザオメーターで耐候性試験を行い、ポリカーボネート基板の黄変が非常に改良された。

#### 【0078】実施例12

ポリエステルジオール（テレフタル酸-セバシン酸-エチレングリコール-ネオペンチルグリコールの共縮合ポリエステルジオール、平均分子量：2,000）66.7部をトルエン/メチルエチルケトン（8：2）混合溶媒87.2部、ヒドロキシプロピルメタアクリレート19.2部、ジオクチル錫ジラウレート0.1部、ジエトキシアセトフェノン2.2部を添加して充分攪拌、

混合し、次いでイソホロンジシソシアネート22.2部を反応させて紫外線硬化性ウレタン系コーティング剤を調製した。それに重合体結合酸化防止剤-1を0.7部、重合体結合光安定剤-1を1.7部を加え、攪拌、混合した。これを紫外線硬化性接着剤としてポリエステルフィルムに塗布し、乾燥した。これを別のポリエステルフィルムと加熱圧着させ、更に紫外線ランプに10秒間照射し、接着剤を紫外線硬化させた。接着剤は優れた接着性を示すと共に優れた耐光性を示した。

#### 【0079】実施例13

ABS成型物への塗装組成物の主剤として、ポリエチレンアジベートポリオール（平均分子量2,000）100部、重合体結合紫外線吸収剤-1を3.4部、重合体結合光安定剤-1を1.7部、湿式法シリカ（一次粒子径24nm）20部、酢酸ブチル150部、キシロール40部を配合し、攪拌して調製し、これにポリヘキサメチレンカルボジイミド系加水分解防止剤1部、ビウレット結合を有するヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネートの75%溶液（溶剤は酢酸エチル/キシレン：1/1）20部を加えて2液型の塗料を得る。これをスプレーガンで4kg/cm<sup>2</sup>の霧化圧で乾燥膜厚40μm設定でABS成型物に塗布し、80℃の熱風で30分強制乾燥し、優れたゴム触感の塗膜を得た。

#### 【0080】実施例14

カルボキシル基含有塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体20部、重合体結合紫外線吸収剤-1を1.0部、重合体結合光安定剤-1を0.6部を酢酸ブチル-メチルイソブチルケトン-キシレン混合溶媒（43：20：20）70部に溶解し、それに青色は銅フタロシアニンブルー顔料を9部、赤色はジメチルキナクリドン顔料を10部、黄色は黄色ポリアゾ顔料を11部、又、黒色はカーボンブラック顔料8部をそれぞれ加えてボールミルに仕込み16時間分散させた。その97部にシリカを3部添加、混合し、更にビウレット結合を有するヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネートの75%溶液2.7部を加え、混合し、それぞれ青色、赤色、黄色及び黒色インキ組成物とした。半硬質塩化ビニルフィルムの表面にグラビア印刷方式で柄を印刷した。着色インキの乾燥は常温で行い、次いで30〜40℃の恒温室にてエージングし、4色印刷の模様をついた塩化ビニルシートが得られた。優れた耐候性を示した。

#### 【0081】

【発明の効果】本発明の重合体結合機能剤は、分子中の機能剤部分は酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤或いは帯電防止剤として物品の機能を改良する機能を有すると共に、それら機能剤部分は重合体部分に縮合反応によって結合していることから通常の低分子の機能剤の有する欠陥が改良される。又、工業的にも容易に、品質を安定してかつ経済的に合成することができる。

【0082】低分子機能剤で起きる蒸発、揮発や昇華等は起こさないことから添加した機能剤の逸散はなく、それによる機能の低下はない。又、重合体鎖部分を物品に合わせて広く選択できることから、物品に対する相溶性を良好にすることができ、低分子機能剤にみられるような相溶性が限界があることによる添加量の制限はなく、\*

\*必要な量を自由に添加できる。表面へのブルーミング現象も起こさないで、添加した量がそのまま機能し、又、他の物品への汚染や印刷性の阻害等の起こさない。更に重合体に結合していることから安全性、衛生性も高く、従来の低分子の機能剤に比べ、非常に優れた物品を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 9 K	3/00	1 0 5	C 0 9 K 3/16 1 0 2 H
	3/16	1 0 2	15/08
	15/08		15/30
	15/30		C 0 8 G 65/32
(72)発明者 嶋中 博之	東京都中央区日本橋馬喰町 1 - 7 - 6 大	F ターム (参考)	4H025 AA15 AA17 AA55 AA91
日精化工業株式会社内			4J005 AA02 BC00 BD02
(72)発明者 山下 緑弥	東京都中央区日本橋馬喰町 1 - 7 - 6 大		4J100 AU39P BA03P BA16P BA19P
日精化工業株式会社内			BA20P BA29P BA42P BC54P
			BC55P BC75P HA11 HA35
			HA55 HA61 HC09 HC27 HC63
			HD00 HG27 JA00 JA01 JA03
			JA07 JA11 JA61